



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche



scientifique

Université de 20 Août 1955-SKIKDA

Faculté de sciences

Département de chimie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Présenté par :

Hasna MESSAST

Nour El Houda HARBI

Thème

**Caractérisation structurale des catalyseurs :
Selexsorb CD, selexsorb COS et les produits colmatés
au niveau de traiteur 950-106A du complexe CP2K.**

Soutenue publiquement, le 30 / 06 /2025

Devant le jury :

Y. Bouaoud

C. Benhamideche

N. Naili

MCB Univ. De Skikda

Pr Univ. De Skikda

MCA Univ. De Skikda

Présidente

Rapportrice

Examinatrice

Année Universitaire : 2024/2025

Remerciements

*En préambule à ce mémoire, je remercie ALLAH qui m'a donné la patience et le courage
durant ces longues années d'étude*

*Nous tenons à exprimer nos plus sincères remerciements et notre profonde gratitude à
Madame le Professeur C. Benhamideche, notre directrice de mémoire, pour avoir
accepté de diriger ce travail. Ses conseils précieux, sa disponibilité et la pertinence de
ses remarques ont été d'une grande aide tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

*Nous remercions également Madame le Docteur Y. Bouaoud pour l'honneur qu'elle
nous a fait en acceptant de présider le jury, ainsi que Madame le Docteur N. Naili pour
avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail. Nous leur témoignons tout notre
respect et notre reconnaissance.*

*Nous témoignons à remercier le docteur Y. Bouaoud pour l'honneur qu'elle m'a fait de présider le jury de
mon mémoire et le docteur N. Naili d'avoir acceptée d'examiner et de juger ce travail, je lui adresse
l'expression de mon profond respect.*

*Nos remerciements s'adressent également aux membres des laboratoires du
Département de Chimie de l'Université du 20 Août 1955 - Skikda et de l'Université des
Frères Mentouri - Constantine 1, pour les moyens matériels et scientifiques mis à notre
disposition, sans lesquels ce travail n'aurait pu aboutir.*

*Nous souhaitons également exprimer notre reconnaissance à l'ensemble de nos enseignants,
pour la qualité de leur enseignement, leur encadrement et leurs conseils tout au long de notre
parcours universitaire.*

*Enfin, nous remercions chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont
contribué à la réalisation de ce travail, que ce soit par leur soutien, leur aide ou leurs
encouragements.*

DEDICACE

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie que je dédie ce modeste travail :

- *A mon chère père et A ma chère mère qui n'ont jamais cessé, de formules des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.*
- *A mes chères frères et ma sœurs qui étaient et sont toujours près de moi, et que je leur souhaite tout le bonheur et la réussite dans la vie.*
- *A toute ma grande famille pour son soutien et son encouragement.*
- *A mes chères et adorables amis, merci pour votre amour et encouragement pour tous les meilleurs moments que nous avons passé ensemble. Je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.*
- *A tous les enseignants, administratif, et le personnel du département de chimie de l' université 20 Août 1955. Tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à l'élaboration de ce travail. Que dieu leur accorde santé et prospérité.*

Nour El Houda

DEDICACE

Aujourd'hui, c'est avec honneur que je dédie ce modeste travail, le fruit de mon parcours d'étude

A mon cher mari, pour son soutien sans faille, sa patience et ses encouragements tout au long de ce parcours.

À mon fils, ma plus belle source d'inspiration et de motivation.

Ce mémoire vous est dédié, avec tout mon amour et ma profonde gratitude

A mon cher père, pour ses encouragements, ses conseils et son amour éternel.

A ma très chère mère, pour sa tendresse, sa compréhension, sa patience et son soutien.

A mes chères frères et sœurs pour leur présence, leurs encouragements et leur affection sans faille.

Ce mémoire vous est dédié, avec toute ma gratitude et mon amour.

A mes très chères amis (es) et mes chères collègues .

A toutes les personnes qui ont marqué un passage important dans ma vie

A tous les enseignants et toutes les enseignantes de chimie des matériaux

Hasna

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur la catalyse et les catalyseurs

I.1 Généralités	3
I.1.2. Définition d'un catalyseur	3
I.1.3. Classification des catalyseurs	4
I.1.3.1. Catalyseur homogène.....	4
I.1.3.2. La catalyse hétérogène.....	5
I.1.3.2. Catalyse enzymatique.....	6
I.2. Les catalyseurs supportés.....	7
I.2.1. Définition.....	7
I.2.2. Le support	7
I.2.3. Intérêts	8
I.3. Catalyseurs industrielles	8
I.4. Critères de choix d'un catalyseur.....	9
I.4.1 Activité	9
I.4.2. Sélectivité	9
I.4.3. Stabilité.....	9
I.4.4. La morphologie.....	10
I.4.5. La résistance mécanique.....	10
I.4.6. Les caractéristiques thermiques.....	10
I.4.7. La régénération	10
I.4.8. Le prix de revient.....	10
Références	11

Chapitre II : Traitement d'éthylène au traiteur 950-106 A/B

II.1 Description du procédé de CP2K	12
II.2. Préparation et traitement des matières premières	14
II.2. 1. Hexane.....	14
II.2.2. Isobutane	14

II.2.3. Hydrogène	15
II.2.4. Le catalyseur de la polymérisation PF et son activation	15
II.2.5. Éthylène.....	16
II.3. Fonctionnement et régénération des traiteurs d'élimination de Dioxyde de Carbone (950-106 A/B).....	25
Références	29

Chapitre III : Résultats et discussions

III. 1. L'analyseur Thermo Scientifique FlashSmart (CHNS/CHNS).....	32
III.2.La spectroscopie infrarouge	34
III.3. Diffraction des rayons X	36
Références	42
Conglusion générale.....	43
Annexe.....	45

Liste des figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	Profil réactionnel d'une même réaction avec et sans catalyseurs	3
Figure I.2	Catalyse homogène pour la conversion de la biomasse et des produits chimiques de plate-forme dérivés de la biomasse	4
Figure I.3	Le Catalyse hétérogène	5
Figure I.4	Le Catalyse enzymatique	6
Figure I.5	Marché mondial des catalyseurs	8
Figure II.1	Procédé Phillips pour la production de PEHD	13
Figure II.2	Traitement de l'hexène	14
Figure II.3	a)-système de dégazage de l'isobutane frais b)-système de traitement de l'isobutane recyclé.	15
Figure II.4	Traitement de l'hydrogène.	15
Figure II.5	Activateur du catalyseur.	16
Figure II.6	Traitement de l'éthylène dans la série des traiteurs.	17
Figure II.7	Réacteur d'élimination de CO ₂	20
Figure II.8	Le BASF Selexsorb CD	21
Figure II.9	Le BASF Selexsorb COS	23
Figure III.1	Les 4 échantillons après broyage.	31
Figure III.2	Les spectres infrarouges des échantillons (P1, P2, P3, P4).	35
Figure III.3	Spectre de DRX de P1 et fichier (JCPDS).	37
Figure III.4	Spectre de DRX de P2 et fichier (JCPDS).	38
Figure III.5	Spectre de DRX de P3 et fichier (JCPDS).	39
Figure III.6	Spectre de DRX de P4 et fichier (JCPDS).	40

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Tableaux II.1	Propriétés physiques et chimiques du SELEXSORB CD de BASF	22
Tableaux II.2	Propriétés physiques et chimiques du SELEXSORB COS de BASF	24
Tableaux III.1	Les différents échantillons utilisés pour les caractérisations	30
Tableaux III.2	Pourcentages des éléments N, C, H et S	32
Tableaux III.3	Pourcentages des éléments N, C, H et S	33
Tableaux III.4	Produits P1, P2, P3 et P4	39

Liste des abréviations

Symbole	Signification
ASTM	American Society for Testing and Materials
BASF RO-20/13	Catalyseur d'élimination d'acétylène au réacteur 950-101
CHNS	Analyseur Thermo Scientifique FlashSmart
CP1K	Complexe Pétrochimique 1 Skikda
CP2K	Complexe Pétrochimique 2 Skikda
DCS	Digital control system
DENSTONE 57	Sphères inertes
DRX	Analyse par diffraction des rayons X
CPDS	L'identification du diagramme de diffraction de poudre d'une phase donnée pour être comparé aux diagrammes de diffraction du fichier ASTM (American Society for Testing and Materials)
IR-TF	La spectroscopier infrarouge à transformée de fourier
MARCHE	Opération de régénération sélecteur sur DCS
MVC	Le module Thermo Scientifique MultiValve contrôle
MTBE	Méthyl tertiaire de butyle
PEHD	Polyéthylène haut densité
SELEXSORB CD	Adsorbant à base d'alumine pour l'élimination des composés polaires
SELEXSORB COS	Un adsorbant pour l'élimination sélective du CO ₂ , du H ₂ S et du CS ₂ des flux d'hydrocarbures
ZEOCHEM 13X	Tamis moléculaire éliminés l'eau et le méthanol du courant d'éthylène

Liste des équipements

Le nom d'équipement	L'équipement
950-101	Réacteur d'élimination d'acétylène
950-103 A/B	Réacteur d'élimination d'oxygène
950-104A/B	Réacteur d'élimination de monoxyde de carbone
950-106 A/B	Réacteur d'élimination de dioxyde de carbone
950-107 A/B	Réacteur sécheur de l'éthylène
350-133	Filtre d'hydrogène
360-401	Réchauffeur électrique
410-101	Réchauffeur d'éthylène

INTRODUCTION GENERALE



Introduction générale

La catalyse occupe une place centrale dans l'industrie moderne, intervenant dans des domaines stratégiques tels que la production d'énergie, la synthèse de composés chimiques et la protection de l'environnement. Environ 80 % des procédés chimiques mis en œuvre à l'échelle industrielle comportent au moins une étape catalytique. Dans le secteur pétrolier, l'introduction des procédés catalytiques a commencé dès 1927 avec l'hydrogénation, avant de s'étendre à d'autres techniques comme le craquage catalytique, l'alkylation aliphatique, l'hydrotraitement et le reformage catalytique.

Parmi les procédés industriels catalytiques, la polymérisation constitue une étape essentielle dans la fabrication de polyoléfines telles que le polyéthylène haute densité (PEHD). Il s'agit d'une réaction exothermique réalisée dans un réacteur à boucle fermée, où le polymère est formé sous forme de poudre, maintenu en suspension dans de l'isobutane liquide. Cette réaction est catalysée par un complexe à base de chrome trivalent (Cr^{3+}). Toutefois, pour garantir l'efficacité de la polymérisation et protéger l'activité du catalyseur, il est impératif que les réactifs utilisés (éthylène, hexène, hydrogène et isobutane) soient parfaitement purifiés avant leur introduction dans le réacteur.

L'éthylène, principal réactant du procédé, peut contenir des impuretés qualifiées de poisons catalytiques, susceptibles d'inhiber ou d'arrêter complètement la réaction. Parmi ces impuretés figurent l'acétylène, le monoxyde de carbone (CO), l'oxygène (O_2), le dioxyde de carbone (CO_2) et la vapeur d'eau (H_2O). Chacun de ces contaminants nécessite un traitement spécifique dans des unités dédiées.

En particulier, le dioxyde de carbone représente un poison majeur pour le catalyseur XPF utilisé dans les unités de purification. Pour l'éliminer, les réacteurs 950-106 A/B sont équipés de deux lits d'alumine superposés : le lit inférieur, composé de SELEXSORB CD, et le lit supérieur, de SELEXSORB COS, tous deux sous forme de sphères de 3,2 mm de diamètre. Ces lits sont soutenus par des couches de billes inertes DENSTONE 57, de diamètres 6,4 mm et 3,2 mm respectivement, chacun ayant une épaisseur de 150 mm.

Ainsi, afin de comprendre les phénomènes de **colmatage observés dans le réacteur 950-106 A/B**, notamment au niveau des lits d'adsorbants, ce travail vise à étudier les propriétés structurales des matériaux utilisés : SELEXSORB CD, SELEXSORB COS, ainsi que les matériaux colmatés extraits du réacteur. Cette étude permettra de mieux cerner les mécanismes responsables de la dégradation des performances du système de purification.

Introduction générale

L'objectif de ce travail est d'analyser les propriétés structurales des matériaux adsorbants SELEXSORB CD, SELEXSORB COS, ainsi que du matériau colmaté extrait du traiteur 950-106A, afin de mieux comprendre les causes du colmatage observé dans ce réacteur.

Le présent mémoire est organisé en trois chapitres. Le **premier chapitre** présente les généralités sur la catalyse et les catalyseurs, en posant les bases théoriques nécessaires à la compréhension du sujet. Le **deuxième chapitre** est consacré au traitement de l'éthylène dans le traiteur 950-106 A/B. Il est structuré en trois parties :

- La **première partie** décrit le procédé CP2K,
- La **deuxième partie** traite de la préparation et du conditionnement des matières premières,
- La **troisième partie** est dédiée au fonctionnement et à la régénération des traiteurs utilisés pour l'élimination du dioxyde de carbone (950-106 A/B).

Enfin, le **troisième chapitre** est consacré à la description des principales techniques de caractérisation structurale mises en œuvre dans ce travail, ainsi qu'à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus.

Généralités sur la catalyse et les
catalyseurs



I.1 Généralités

Étymologiquement, “ catalyse” vient du mot grec katalysis qui veut dire l’action de dissolution, destruction et de décomposition. Le mot a été inventé par le chimiste suédois Berzelius en 1836 pour qualifier certains faits expérimentaux observés au cours de différentes réactions chimiques découvertes au début du XIXème siècle. La catalyse est l’action par laquelle une petite quantité d’une substance (catalyseur) accélère et oriente la transformation chimique de la matière sans être elle-même transformée. Pour être catalysée, la transformation chimique considérée doit être thermodynamiquement possible. Le catalyseur peut être une substance liquide (complexe moléculaire), solide (alumine) ou gazeuse (monoxyde d’azote). [1].

I.1.2. Définition d’un catalyseur

Un catalyseur est généralement une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié, économique tout en garantissant le même résultat final figure I-1.

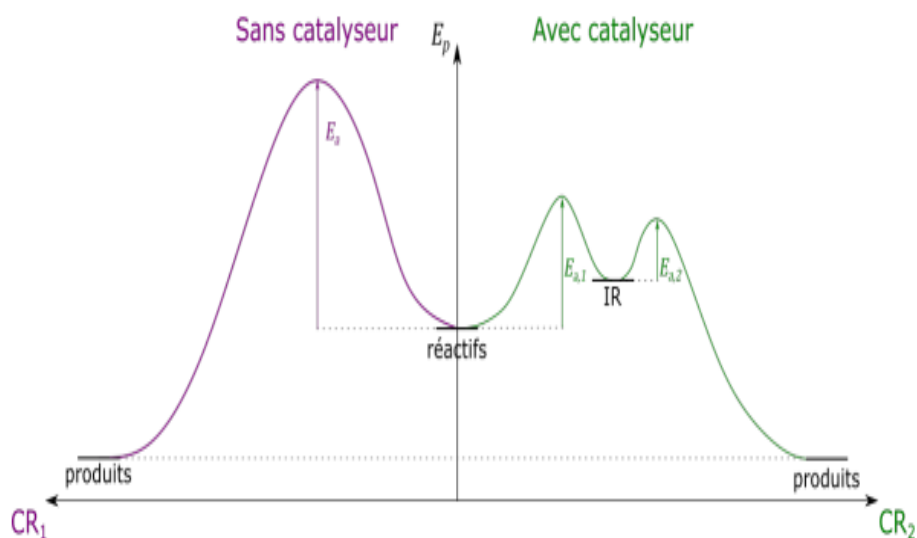


Figure I-1 : Profil réactionnel d’une même réaction avec et sans catalyseurs [2].

Un catalyseur n'apparaît pas dans les produits finaux. Première conséquence de cette définition : les caractéristiques thermodynamiques de la réaction ne sont pas concernées puisque le catalyseur ne figure pas dans l'équation stœchiométrique [1].

Un catalyseur ne modifie pas la thermodynamique de la réaction mais plutôt le mécanisme réactionnel de cette réaction, c.à.d. la nature et le nombre des étapes permettant de passer de l'état des réactifs à l'état des produits. Un catalyseur donc ne modifie pas le sens d'évolution d'un système réactionnel ni son état d'équilibre.

Un catalyseur n'influe donc que sur la cinétique de la réaction chimique étudiée. Il n'est pas consommé et se retrouve donc à la fin de la réaction, il peut être donc recyclé et réutilisé une autre fois. Pour transformer une grande quantité de réactifs on a besoin que d'une très faible quantité de catalyseur. Un même catalyseur ne peut pas être efficace pour toutes les réactions [1].

I.1.3. Classification des catalyseurs

Il existe une très grande variété de catalyseurs chacun est adapté aux réactions souhaitées. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel, on parle de catalyse homogène, catalyse hétérogène et catalyse enzymatique [3].

I.1.3.1. Catalyseur homogène

Lorsque le catalyseur est dissous dans le milieu réactionnel, la catalyse est dite homogène figure I-2.

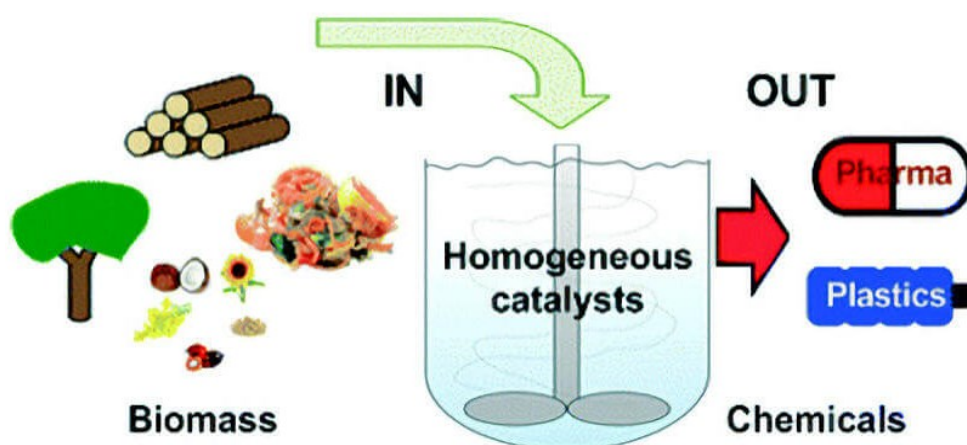


Figure I-2 : Catalyse homogène pour la conversion de la biomasse et des produits chimiques de plate-forme dérivés de la biomasse [4].

Il existe plusieurs sortes de catalyse homogène [5] :

- ✚ Catalyse acide-base.
- ✚ Catalyse par les complexes de coordination.
- ✚ Catalyse d'oxydoréduction par les complexes des métaux de transition.
- ✚ Catalyse homogène en milieu gazeux

I.1.3.2. La catalyse hétérogène

La catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur se trouve dans une phase différente de celle des réactifs et des produits. Le cas le plus fréquent concerne un catalyseur solide en présence de réactifs sous forme gazeuse ou liquide (voir figure I-3). Cette configuration présente plusieurs avantages spécifiques à la catalyse hétérogène [3].

- ✚ Le catalyseur est aisément séparable du milieu réactionnel, donc le plus souvent recyclable s'il n'a pas subi d'empoisonnement irréversible. De ce fait, il permet de limiter les rejets polluants.
- ✚ Le catalyseur solide est moins corrosif que certains catalyseurs homogènes (acides minéraux concentrés, etc....).

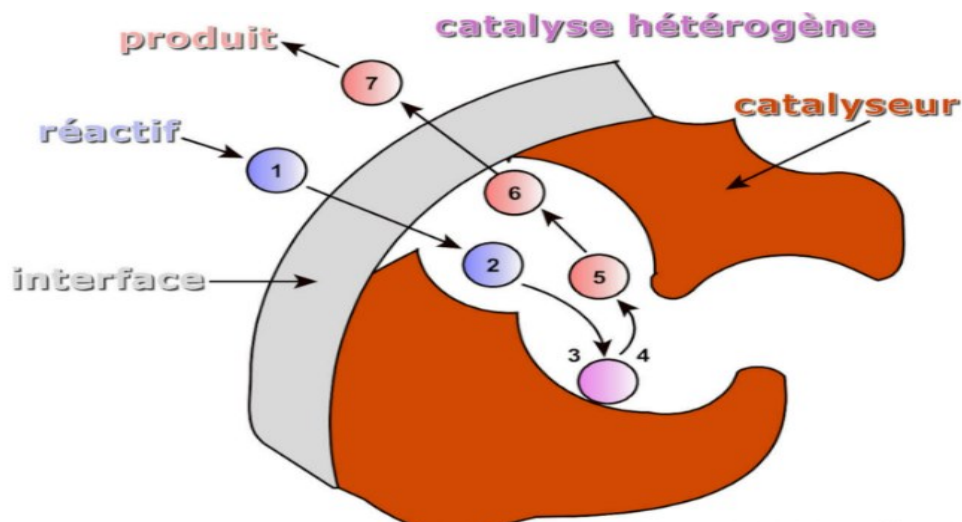


Figure I-3 : Le Catalyse hétérogène [8].

I.1.3.2. Catalyse enzymatique

Les enzymes sont les catalyseurs des réactions biologiques, qui sont responsables de toutes les transformations de matière dans les organismes vivants. Ce sont des protéines, mais seule une partie bien précise de la molécule, appelée site actif est efficace pour le phénomène de catalyse. L'interaction entre le réactif nommé substrat et l'enzyme devant se faire au niveau du centre actif, leur orientation relative dans l'espace joue un rôle important. Aussi une enzyme à une très grande spécificité, la structure moléculaire du substrat étant identifiée par le site actif grâce à la forme tridimensionnelle de ce dernier figure I-4.

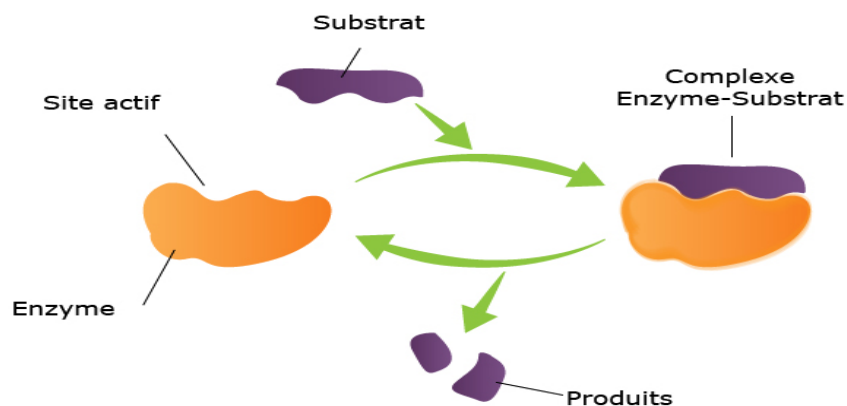


Figure I-4 : Le Catalyse enzymatique [6].

Les enzymes ont donc été répartis en six grandes classes [5] :

- ✚ Oxydoréductases : réactions d'oxydoréduction.
- ✚ Transférases : transfert de radicaux fonctionnels d'une molécule à l'autre.
- ✚ Hydrolases : réactions d'hydrolyse.
- ✚ Lyases : addition sur les doubles liaisons.
- ✚ Isomérases : réactions d'isomérisation.
- ✚ Ligases : formation de liaisons covalentes C-C avec hydrolyse d'un tri phosphate.

I.2. Les catalyseurs supportés

I.2.1. Définition

Un catalyseur métallique supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature qui contient la phase active. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Par la suite, on entendra par le terme de "catalyseur" un solide constitué de grains d'une centaine de micromètres contenant des nanoparticules métalliques sous forme d'oxyde ou de métal natif. [10].

I.2.2. Le support

L'activité des catalyseurs est souvent liée à la morphologie des supports utilisés. Les interactions du métal avec le support permettent au métal d'acquérir une certaine stabilité à l'état dispersé et d'augmenter ainsi sa surface active. Les supports de catalyseurs les plus utilisés sont la silice, l'alumine, les zéolithes et les charbons actifs [10,11].

Cependant, l'efficacité d'un support dépend de certaines caractéristiques géométriques et mécaniques [10, 11] :

- ✚ La morphologie (forme et dimension des grains).
- ✚ La résistance mécanique (résistance à l'attrition, dureté).
- ✚ La porosité (grande surface spécifique, volume poreux, distribution en tailles des pores), pour permettre au métal de bien se disperser et d'éviter le phénomène de diffusion dans les pores.
- ✚ Les caractéristiques thermiques (une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans un éventuel lit fixe de catalyseur).

I.2.3. Intérêts

L'association des deux composantes d'un catalyseur supporté, dont les qualités respectives se complètent permet d'obtenir un matériau aux performances améliorées.

L'utilisation d'un support pour la phase active entraîne plusieurs avantages. En effet, en fixant la substance active au sein du support, l'agglomération des espèces métalliques est réduite.

Les catalyseurs supportés sont très utilisés à l'échelle industrielle dans différents domaines tels que : la pétrochimie, le raffinage, la chimie verte (dépollution) et la chimie fine. [10].

I.3. Catalyseurs industrielles

La catalyse industrielle est la pierre angulaire de l'industrie chimique. Plus de 80 % des procédés que l'industrie chimique a mis en œuvre font appel à la catalyse à titre d'exemple l'industrie du raffinage, la transformation du charbon ou du gaz naturel en produits nécessite l'utilisation de catalyseurs. Une meilleure formulation et une meilleure composition des essences (meilleur indice d'octane) ont été rendues possibles à la suite du développement de catalyseurs d'isomérisation et d'aromatization des paraffines. Les procédés catalytiques ainsi développés dans l'industrie du raffinage ont un impact considérable tant sur l'économie que sur la meilleure utilisation des matières premières (figure I-5) [1].

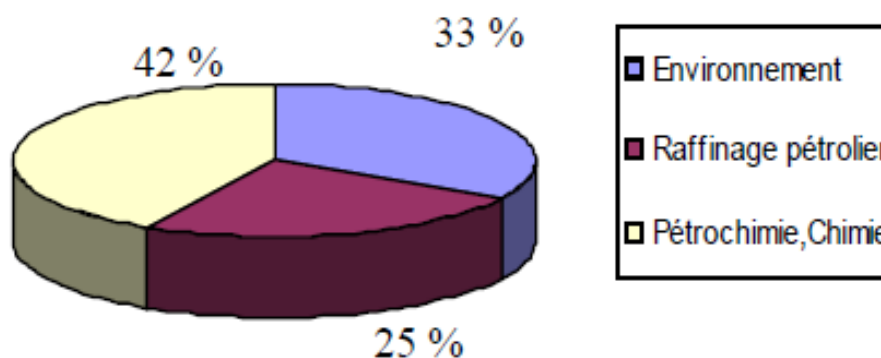


Figure I-5 : marché mondial des catalyseurs [3].

Parmi les grandes réactions catalytiques industrielles on peut citer [3]:

- ✓ Dans le domaine de la pétrochimie les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation.
- ✓ En raffinage pétrolier le reforming catalytique, craquage et isomérisation
- ✓ En industrie minérale synthèse de l'ammoniac, production d'hydrogène.
- ✓ En chimie polymères polymérisation de l'éthylène, synthèse du méthanol. déshydratation.
- ✓ En environnement catalyseurs des pots d'échappement.

I.4. Critères de choix d'un catalyseur

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de trois propriétés fondamentales: l'activité, la stabilité et la sélectivité. Il est également conditionné par d'autres propriétés qui sont liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle et qui dépendent du support utilisé [9].

I.4.1 Activité

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur. Une grande activité correspond à une vitesse de réaction accélérée qui se traduit par une productivité élevée et un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères en particulier à une température relativement basse à laquelle on pourra mener la réaction dans un domaine thermodynamique plus favorable.

I.4.2. Sélectivité

Un même catalyseur peut posséder une activité différente pour diverses réactions. Il peut être actif pour une réaction donnée et être absolument inactif pour une autre. Sous l'influence du catalyseur la direction de la réaction est modifiée. On définit ainsi la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives qui sont considérées comme parasites.

I.4.3. Stabilité

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement et reste réversible au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénération.

I.4.4. La morphologie

Les caractéristiques morphologiques du catalyseur, c'est-à-dire sa forme et sa granulométrie devront être adaptées au procédé catalytique correspondant. La forme et les dimensions des grains influenceront sur les pertes de charge pour un diamètre équivalent donné.

I.4.5. La résistance mécanique

Un catalyseur ayant une bonne solidité aura une bonne résistance à l'arasement qui permet au catalyseur de subir sans dommage, au sein du lit catalytique toutes les contraintes mécaniques prévues ou accidentelles.

I.4.6. Les caractéristiques thermiques

Une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieure des grains et dans un éventuel lit fixe de catalyseur.

I.4.7. La régénération

Tous les catalyseurs vieillissent, si leurs activités ou leurs sélectivités sont devenus insuffisantes il faut régénérer le catalyseur, c'est-à-dire lui faire subir un traitement approprié qui lui permettra de retrouver partiellement ou totalement ses propriétés initiales.

I.4.8. Le prix de revient

Même si le catalyseur possède toutes les exigences requises, un dernier paramètre non moins important est le prix, de lui dépend la mise en œuvre ou non du procédé, il faut donc que le catalyseur ne constitue pas une charge trop élevée pour le procédé.

Références

- [1]. LAHMAR Hicham ; Chapitre I : catalyse et applications ; Chapitre II : Propriétés Et caractérisation Des Catalyseurs ; Cours; Université M . E. B .Y-Jijel ; 2016-2017 ; 7 ,8,35-36.
- [2]. Manon LECONTE - ENS de Lyon ; Catalyse ; 9 avril 2020 ; 2 ; <https://perso.ens-lyon.fr/manon.leconte/pedago/fichiers/cinetique/catalyse.pdf>.
- [3]. A. Farid; Synthèse Et Caractérisation Des Catalyseurs Xerogels Et Aérögels à Base De Molybdène Et De Tungstène Et Leur Application Dans L'isomérisation Des Paraffines C5-C6; Doctorat; Université Mouhamed Bougara– Boumerdes; Janvier 2008; 4 -5.
- [4]. <https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/14211/catalyse-homogene>
- [5]. E. koller; Catalyse; Génie Chimique; Aide-Mémoire; France; 2005; 36.
- [6]. Fiche de cours ; Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique ; <https://www.maxicours.com/se/cours/catalyse-homogene-heterogene-et-enzymatique/>.
- [7]. B. Khalili; Préparation De Catalyseurs Nanostructures à Base D'oxydes De (Co,Mo, Ti et Si)Par Pulvérisation Supercritique Du Sol Application Dans La Transformation Du Cyclohexane; Magister, UniversitéM'hamedBougara–Boumerdes ; 2011; 9.
- [8]. <https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/14211/catalyse-homogene>.
- [9]. Louaer .Ali ; Catalyseur massique et supporté sur l'oxyde de cérium : Synthèse & Caractérisation ; Master ;Catalyse ;Université de 20 Août 1955-SKIKDA ;2014-2015 ; 6-8.
- [10]. HADAM. Noureddine ; Développement de catalyseurs à base d'oxyde de titane supportés sur phosphates naturels : Caractérisation structurale et texturale ;master ;catalyse ;Université de 20 Août 1955-SKIKDA ; juin 2016; 1-6 .
- [11]. B.Tapin; Préparation et caractérisation de catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO₂ pour l'hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse; Doctorat; Université de Poitiers ;2012 ; 3.

Traitement d'éthylène au traiteur

950-106 A/B



II.1 Description du procédé de CP2K

Le complexe CP2k est conçu pour la fabrication du polyéthylène haute densité (PEHD) selon le procédé PF, également appelé procédé à particules. Ce procédé requiert plusieurs étapes successives pour sa mise en œuvre. Les matières premières doivent d'abord subir un conditionnement et une purification rigoureuse afin d'atteindre le niveau de pureté requis pour la réaction de polymérisation, dont l'objectif principal est la production de polyéthylène [1]. La figure II-1 ci-dessous illustre le schéma technologique du procédé de production du PEHD.

❖ Les charges utilisées

- ✓ L'éthylène en phase gazeuse, qui est la charge principale.
- ✓ L'isobutane en phase liquide, c'est le milieu réactionnel.
- ✓ L'hexène en phase liquide
- ✓ Hydrogène en phase gazeuse, en faibles quantités.
- ✓ Le catalyseur : l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) supporté sur silice.

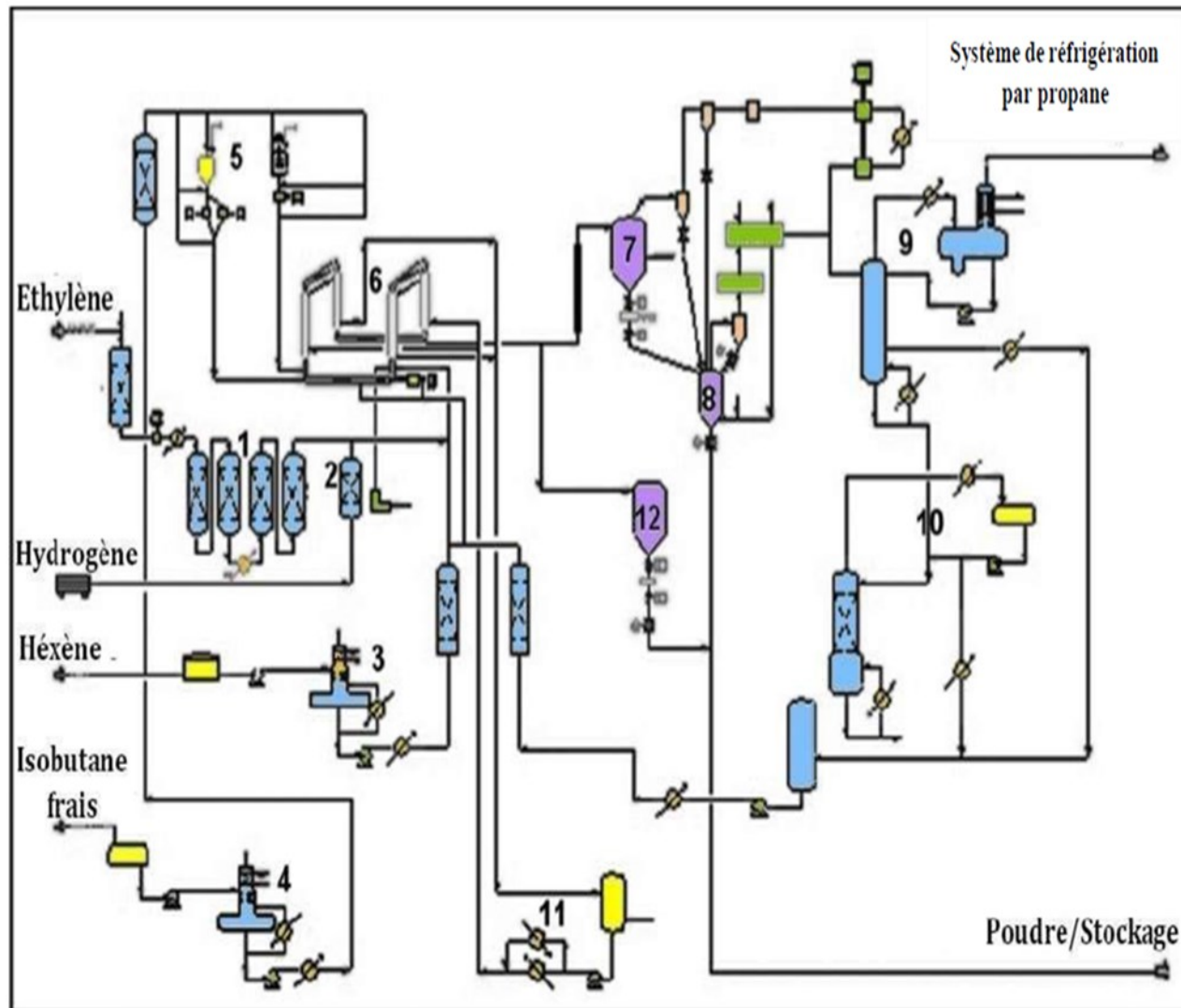
❖ Les conditions opératoires de la réaction de polymérisation

Les deux conditions essentielles dans le réacteur sont :

- ✓ La température : de 93 à 110°C, selon le grade à produire.
- ✓ La pression : de 42 à 44 bars, selon la fermeture ou l'ouverture des vannes de décharge.

Il est nécessaire de soumettre les matières premières à un processus de conditionnement et de purification, afin d'obtenir le degré de pureté exigé par la réaction de polymérisation qui consiste essentiellement à produire le polyéthylène [1].

La figure 01 suivante présente le schéma technologique de procédé de production de PEHD :



1. Section de traitement de l'éthylène.
2. Réacteur de traitement de l'hydrogène.
3. Section de traitement de l'hexène.
4. Section de traitement de l'isobutane frais.
5. Section de l'activation et l'injection du catalyseur.
6. Section de réaction (réacteur tubulaire).
7. Chambre de flash (séparation poudre-isobutane).
8. Colonne de purge.
9. Section de purification de l'isobutane recyclé.
10. Section de déshexanisation et récupération de l'isobutane recyclé.
11. Stockage de l'isobutane recyclé.
12. Chambre de flash alternative.

Figure II-1 : Procédé Phillips pour la production de PEHD [1].

II.2. Préparation et traitement des matières premières

II.2. 1. Hexène

L'hexane est d'abord dégazé et séché, puis introduit dans le courant d'alimentation du réacteur afin de participer à la production des copolymères. Bien qu'utilisé en faibles quantités, il influence la structure moléculaire du polymère, modifie ses propriétés physiques et permet de réguler la densité du produit (voir Figure II-2) [1].

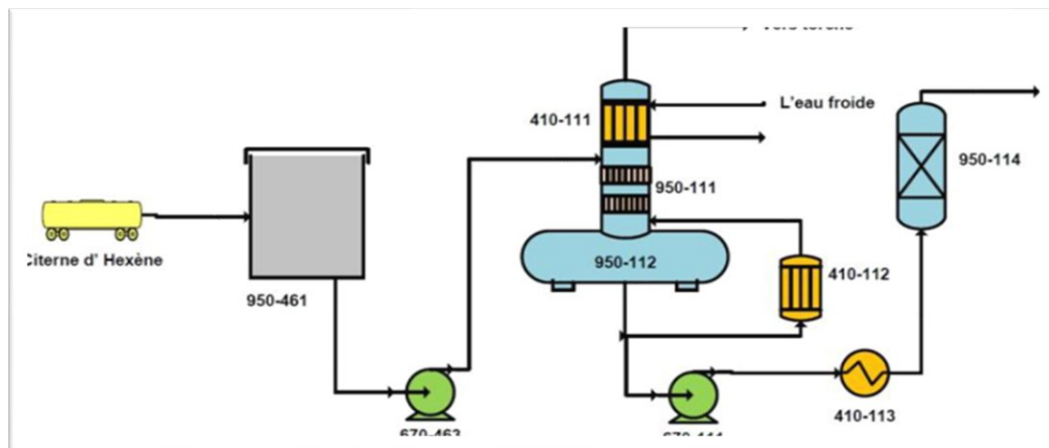


Figure II-2: Traitement de l'hexane [01]

II.2.2. Isobutane

Il existe deux formes d'isobutane utilisées dans le procédé : l'isobutane frais et l'isobutane recyclé. L'isobutane frais, une fois purifié et séché, sert principalement au nettoyage et au rinçage afin de prévenir la formation de bouchons de polymères susceptibles d'obstruer les conduites et les orifices de faible diamètre. Il permet également d'ajuster les conditions optimales de la réaction. Quant à l'isobutane recyclé, également purifié et sec, il joue le rôle de solvant en servant de milieu réactionnel dans le réacteur (figures II-3(a, b)) [1].

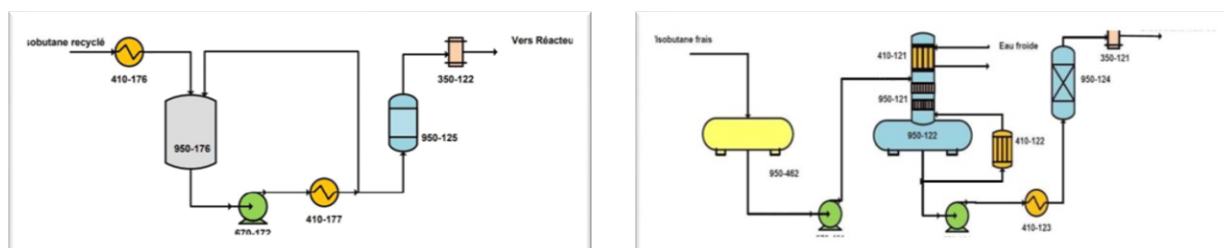


Figure II-3 : a)-système de dégazage de l'isobutane frais b)-système de traitement de l'isobutane recyclé.

II.2.3. Hydrogène

L'hydrogène séché est ajouté au réacteur pour contrôler l'indice de fluidité du polymère. Celui-ci est inversement proportionnel à la longueur de la chaîne de la molécule. Une haute concentration en hydrogène augmente l'indice de fluidité du polymère (figure II-4) [1].

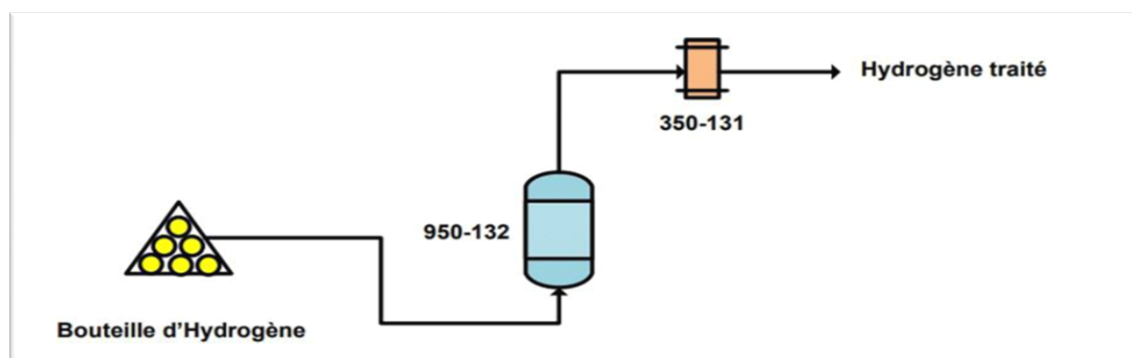


Figure II-4: Traitement de l'hydrogène.

II.2.4. Le catalyseur de la polymérisation PF et son activation

Le catalyseur utilisé pour la réaction de polymérisation est un chrome de type PF (PHILLIPS). Avant son introduction dans le réacteur, il doit subir une phase d'activation par oxydation. Cette activation s'effectue par chauffage dans un lit fluidisé à l'aide d'air chaud et sec fourni par l'usine, à des températures pouvant atteindre 982 °C.

L'objectif principal de cette étape est d'éliminer l'humidité et les composés volatils du catalyseur par contact avec l'air sec et chaud. Ce traitement permet également de modifier l'état d'oxydation du chrome, passant de Cr(III) à Cr(VI), soit de la valence 3 à la valence 6.

Une fois dans le réacteur et en présence d'éthylène, le chrome subit une réduction de Cr(VI) à Cr(II), forme active qui initie la polymérisation de l'éthylène en polyéthylène (figure II-5) [1].

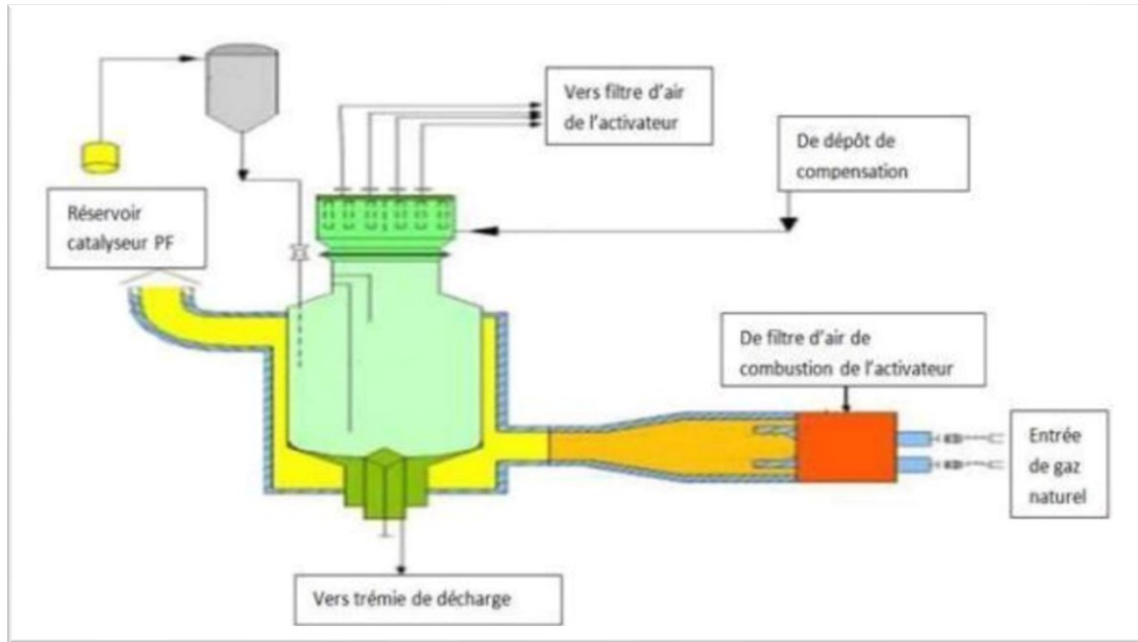


Figure II-5 : Activateur du catalyseur.

II.2.5. Éthylène

L'éthylène constitue le principal réactif utilisé dans le procédé. Initialement, il était acheminé vers l'unité via une tuyauterie en provenance de CP1K, à une pression de 16,9 kg/cm² et à température ambiante. Cependant, en raison de l'arrêt de CP1K, l'éthylène actuellement utilisé est importé. Avant son utilisation dans le processus de production, l'éthylène doit impérativement répondre aux normes de qualité requises. Il subit alors un traitement visant à éliminer les impuretés susceptibles de nuire à l'efficacité du catalyseur, telles que l'acétylène, l'oxygène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'eau et le méthanol (voir figure II-6) [1].

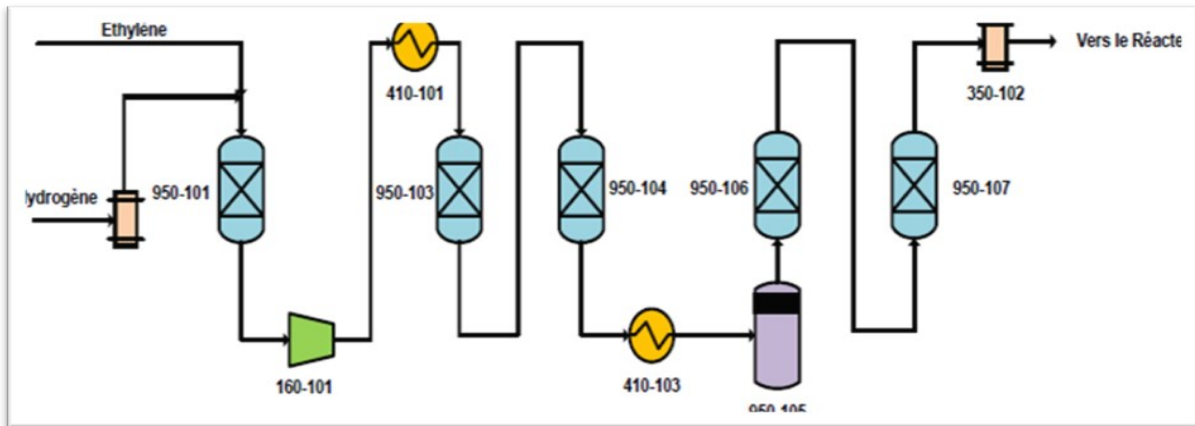


Figure II-6: Traitement de l'éthylène dans la série des traiteurs.

❖ Traitements de l'éthylène

a) Élimination d'Acétylène (950-101) :

Le réacteur d'élimination d'acétylène (950-101), construit en acier au carbone possède un diamètre de 1524 mm et une hauteur de 3340 mm. Il contient 2453 kg de catalyseur BASF RO-20/13, pour l'élimination d'acétylène moyennant addition d'hydrogène. Le catalyseur est situé sur deux lits superposés chacun ENSTONE 57 de 6,4 mm et 3,2 mm de diamètre respectivement pour celles du lit inférieur et supérieur. Au-dessus de ces deux lits, une grille de maille 6 x 6 mm, en acier inoxydable a été disposée [2].

Les conditions de design pour la pression et la température sont [2]:

- ✓ En opération normale : 24,1 kg/cm² et 65°C.
- ✓ En régénération : 9,75 kg/cm² et 450°C

• Addition d'hydrogène Filtré

La concentration d'acétylène présente dans le flux d'éthylène, ainsi que le débit de ce dernier, déterminent la quantité d'hydrogène à introduire dans le réacteur, réglée à l'aide d'un contrôleur de débit. L'éthylène transite par le filtre à hydrogène 350-133, avant d'atteindre le convertisseur d'acétylène, où les particules solides sont éliminées. Ce système est dimensionné pour un débit d'hydrogène de 3,8 m³/h dans les conditions normales de fonctionnement. À la sortie du filtre, la pression d'entrée de l'hydrogène est contrôlée afin de maintenir une pression stable de 21 kg/cm². L'hydrogène ainsi filtré est ensuite dirigé vers l'unité d'élimination de l'acétylène, pour une purification finale, avant d'être injecté dans le réacteur [2].

b) Élimination d'Oxygène (950-103 A/B)

De la sortie du compresseur d'éthylène, le courant arrive au Réacteur d'élimination d'oxygène, à travers le Réchauffeur d'éthylène 410-101, Il est très important de maintenir une température de 124°C dans le courant d'éthylène d'alimentation aux réacteurs ; une augmentation de celle-ci pourrait provoquer des adsorption de certains poisons pouvant se trouver adsorbés dans le lit. Le réacteur d'élimination d'O₂, a un diamètre de 1525 mm et une hauteur de 7170 mm Le réacteur contient 12.350 kg de catalyseur BASF R3-15 situé sur deux lits superposés, chacun entre eux de 150 mm d'épaisseur [2].

Les conditions de désigne pression et température sont :

- ✓ Opération normale : 64 kg/cm² et 165°C.
- ✓ Régénération : 9,75 kg/cm² et 235°C.

Les conditions normales d'opération sont :

- Débit d'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 57,2 kg/cm²
- Température : 124°C

En fonctionnement normal, l'éthylène circule à travers le réacteur selon un flux descendant. Un seul réacteur est en service à la fois, tandis que le second est en phase de régénération.

C) Élimination de Monoxyde de Carbone (950-104 A/B)

Les réacteurs d'élimination de monoxyde de carbone 950-104 A/B ont un diamètre de 1525 mm et une hauteur de 7170 mm. Les conditions de design pour pression et température sont [2] :

- ✓ Opération normale : 64 kg/cm² 165°C.
- ✓ Régénération : 9,75 kg/cm² 225°C.

d) Élimination de Dioxyde de Carbone (950-106 A/B)

Le dioxyde de carbone contenu dans le courant d'éthylène doit impérativement être éliminé, car il agit comme un puissant poison pour le catalyseur XPF. Cette épuration s'effectue dans les réacteurs 950-106 A/B, mesurant 1830 mm de diamètre et 8365 mm de hauteur, qui renferment deux types d'alumines disposées en lits superposés.

Le lit inférieur contient 4757 kg de sphères d'alumine SELEXSORB CD de 3,2 mm, tandis que le lit supérieur renferme 7983 kg de sphères d'alumine SELEXSORB COS de même diamètre. Chaque lit repose sur une couche de 150 mm d'épaisseur composée de billes inertes DENSTONE 57, de 6,4 mm pour le lit inférieur et de 3,2 mm pour le lit supérieur. Une grille en acier inoxydable à mailles de 6 x 6 mm est placée sur l'ensemble pour maintenir la structure.

En fonctionnement normal, les conditions de design sont une pression de 64 kg/cm² et une température de 63 °C. En phase de régénération, elles passent à 9,75 kg/cm² et 315 °C. Le dioxyde de carbone réagit avec l'oxyde de sodium contenu dans la structure de l'alumine pour former un composé stable. Il reste fixé dans le lit jusqu'à ce que l'apport de gaz chauds lors de la régénération rompe ces liaisons, permettant ainsi son évacuation (figure II-7) [2].

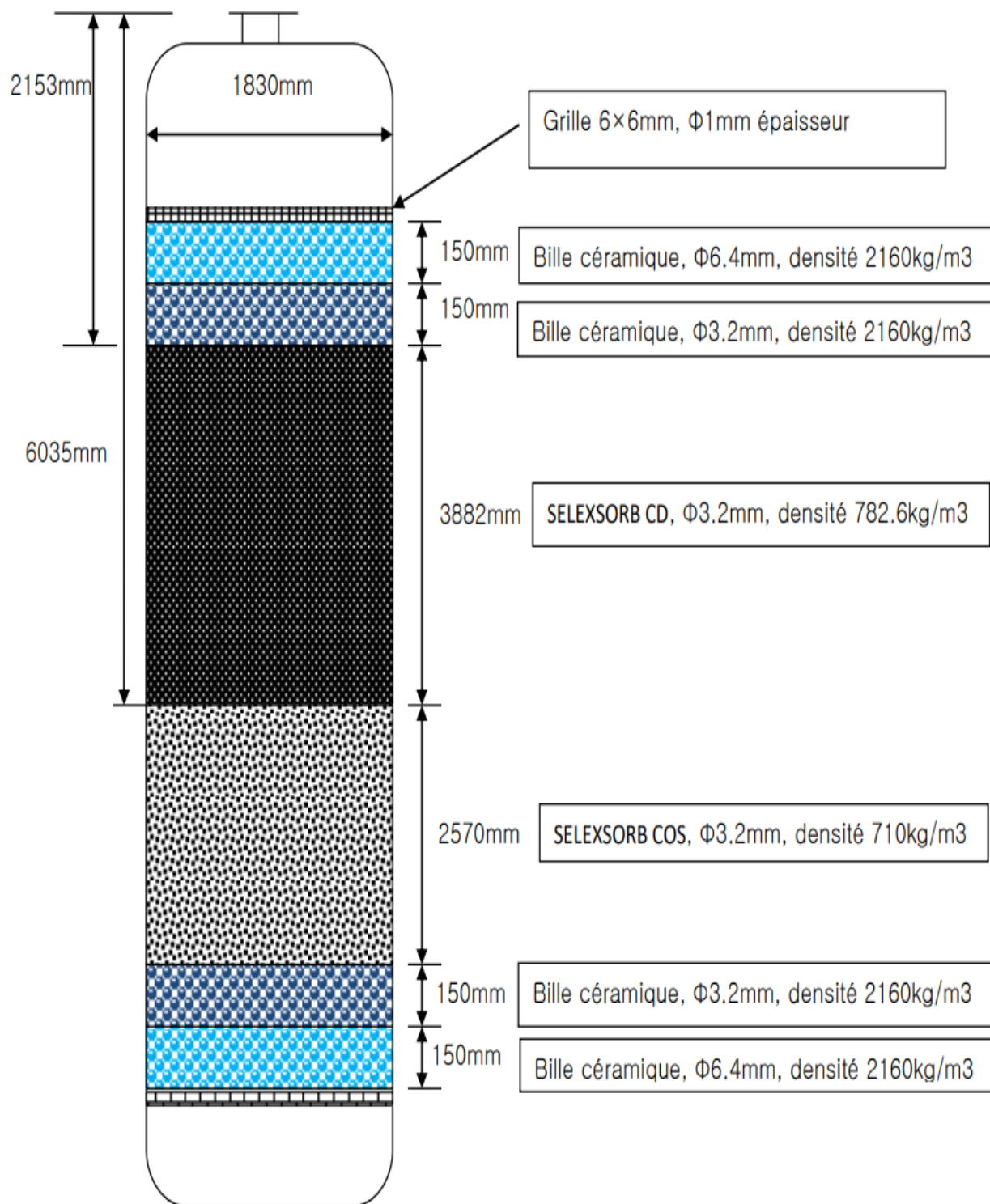


Figure II-7: Réacteur d'élimination de CO₂ [1].

Les conditions de design pour la pression et la température sont :

- ✓ En opération normale : 64 kg/cm² et 63°C
- ✓ En régénération : 9,75 kg/cm² et 315°C.

Le dioxyde de carbone forme un composé compliqué avec l'oxyde de sodium à l'intérieur de la structure moléculaire de l'alumine. Il sera retenu par l'alumine jusqu'à ce que les gaz chauds de régénération rompent les liaisons et que le dioxyde de carbone soit entraîné hors du lit [2].

➤ **SELEXSORB CD de BASF**

Adsorbant à base d'alumine pour l'élimination des composés polaires, il est formulé sur mesure pour assurer une adsorption optimale de plusieurs composés polaires (contenant O, N ou S) des flux d'hydrocarbures. Le BASF Selexsorb CD est disponible sous forme de sphères de 1/16, 1/8 et 3/16 Toutes les tailles de mailles se réfèrent à la série Tyler Mesh [3] (Tableau II-1- figure II-8).



Figure II-8 : Le BASF Selexsorb CD [4].

Tableau II-1 : Propriétés physiques et chimiques du SELEXSORB CD de BASF [1].

Propriétés physiques et chimiques du produit	CARACTERISTIQUES	VALEUR / ASPECT
	Dimension	Billes 1/8 inch (3.2 mm)
	Surface spécifique	400 m ² /gramme
	Résistance à l'écrasement	13 kg
	Densité	697 kg/m ³
	Alumina XRD phase	Amorphous chi, & gamma
	Al ₂ O ₃ , modificateur, poids %	95.1
	SiO ₂ , poids %	0.02
	Fe ₂ O ₃ , poids %	0.02
	Na ₂ O, poids %	0.30

➤ Applications du produit

1. Les flux d'hydrocarbures alimentant les procédés catalytiques de raffinage du pétrole contiennent souvent des composés organiques oxygénés et d'autres contaminants à l'état de traces qui peuvent entraîner la désactivation du catalyseur et d'autres catalyseur et d'autres problèmes de performance de l'unité de traitement. Il est un excellent adsorbant pour l'élimination des alcools, aldéhydes, cétones, les éthers et divers autres acides carboxyliques des flux d'hydrocarbures liquides alimentant d'isomérisation et d'alkylation.

2. Le flux de raffinat C₄ provenant des procédés de fabrication du MTBE (méthyl tertiaire de butyle) contient des composés oxygénés qui contiennent des composés oxygénés qui doivent souvent être éliminés pour garantir un flux d'alimentation exempt de contaminants de raffinage du pétrole et des procédés pétrochimiques. L'élimination des composés oxygénés tels que le méthanol, l'éther diméthylique, l'alcool butylique tertiaire et le MTBE L'élimination des contaminants à base d'azote, tels que l'acétone à base d'azote, tels que l'acétonitrile et l'ammoniac, du flux d'alimentation en C₄.

3. L'adsorbant BASF Selexsorb CD s'est avéré être de l'eau et des contaminants à l'état de traces du dioxyde de carbone. L'eau et les contaminants à l'état de traces du dioxyde de carbone. Le CO₂ de haute pureté qui en résulte est de loin supérieur au produit obtenu avec des adsorbants conventionnels. Produit obtenu avec des adsorbants conventionnels.

4. Le Selexsorb CD de BASF est formulé sur mesure pour éliminer les composés organiques oxygénés (alcools, éthers, aldéhydes, carbonyles, cétones, peroxydes, peroxydes, etc.) du monomère de frais, du Co-monomère d'alimentation et du solvant de recyclage. Co-monomère et des flux de solvants de recyclage dans plusieurs procédés de production de polymères, notamment le polyéthylène et le polypropylène. La désactivation du catalyseur de polymérisation de polymérisation est minimisée par l'élimination de ces l'élimination de ces contaminants à l'aide des adsorbants sélectifs de BASF [3]

➤ **SELEXSORB COS de BASF**

Le Selexsorb COS de BASF est un adsorbant lisse et sphérique qui constitue une norme dans l'industrie pour l'élimination sélective du CO_2 , du H_2S et du CS_2 des flux d'hydrocarbures. Le BASF Selexsorb COS est disponible sous forme de sphères avec des tailles nominales de 7 x 14 Tyler et de 1/8 de pouce, en mode régénératif à partir de niveaux ppm jusqu'à des niveaux subppm [5] (figure II-9-tableau II-2).



Figure II-9 : Le BASF Selexsorb COS [6].

Tableau II-2 : Propriétés physiques et chimiques du SELEXSORB COS de BASF [1].

Propriétés physiques et chimiques du produit	CARACTERISTIQUES	VALEUR / ASPECT
	Dimension	Billes 1/8 inch (3.2 mm)
	Surface spécifique	270 m ² /g
	Total pore volume	0.5 cc/gram
	Alumina XRD phase	Amorphous chi, & gamma
	Résistance à l'écrasement	14 kgs
	Densité	785 kgs/m ³
	Al ₂ O ₃ , modificateur, poids %	93.1
	SiO ₂ , poids %	0.02
	Fe ₂ O ₃ , poids %	0.02
	Na ₂ O, poids %	0.3

➤ Applications du produit

Le Selexsorb COS peut être utilisé dans une grande variété d'applications. Dans ce qui suit, certaines d'entre elles sont indiquées plus en détail :

1. Une application importante est l'utilisation comme adsorbant pour l'élimination du CO₂ de l'éthylène devant les unités de PE.

2. Le Selexsorb COS de BASF est largement utilisé dans les unités récupérant l'éthylène ou le propylène à partir des flux des flux générés dans les unités de craquage des raffineries (par exemple FCC (Fluid Catalytic Cracking)).

3. Dans les unités à usage unique produisant du propylène par déshydrogénation ou métathèse déshydrogénation ou par métathèse, le Selexsorb COS est régulièrement utilisé pour éliminer le H₂S.

4 Enfin, dans le cadre du reformage catalytique, le Selexsorb COS se révèle efficace pour adsorber à la fois le H₂S et l'humidité du courant de recyclage d'hydrogène [5].

e) Élimination de H₂O et MeOH (950-107 A/B)

L'éthylène est séché dans les sécheurs 950-107 A/B, dont les dimensions sont de 1.830m de diamètre et 7.010 m de hauteur, le flux de l'éthylène traversant le lit est dans le sens ascendant. L'eau et le méthanol éliminés du courant d'éthylène sont retenus dans un lit tamis moléculaire, ZEOCHEM 13X, composé de 8975 kg de sphères d'un diamètre de 2 à 3 mm

environ. Le tamis est réparti sur deux lits superposés, chacun d'eux est d'une épaisseur de 150 mm, composés de sphères inertes DENSTONE 57, dont le diamètre est de 6.4 mm pour le lit inférieur et 3.2 mm pour le lit supérieur.

Ce type de tamis a une certaine capacité de retenir le dioxyde de carbone, mais pas avec la même efficacité que le lit d'alumine disposé à cet effet dans le réacteur précédent

Les conditions d'opération normales suivantes et les conditions de régénération sont les mêmes que celles d'élimination de dioxyde de carbone. Le tableau suivant représente les teneurs des différentes impuretés après traitement [1].

II.3. Fonctionnement et régénération des traiteurs d'élimination de Dioxyde de Carbone (950-106 A/B)

A. Opération Normale

L'opération normale de ces réacteurs n'exige aucune programmation à travers le DCS. Le mode d'opération pour ces réacteurs doit être modifié en fonction de l'expérience accumulée et des nécessités opérationnelles de chaque moment.

Le chromatographe de gaz situé dans la cabine 1 peut mesurer la teneur en CO₂, dans l'éthylène d'alimentation aux réacteurs 950-106 A/B, entre les deux réacteurs pour le cas d'une opération en série. La méthode normale d'opération est que le réacteur soit en ligne ou en opération et que le second soit en réserve, prêt à être mis en service à tout moment.

Cependant, les réacteurs peuvent fonctionner en série si les spécifications de l'éthylène l'exigent. Si les réacteurs fonctionnent en série, l'éthylène entre par le fond du premier réacteur, le traverse et sort par la tête. De là, il se dirige de nouveau vers le second réacteur, auquel il entre aussi par le fond et sort par la tête. Il faudra seulement situer les vannes de coupure et les disques en huit correspondants, dans leur position adéquate.

De la même façon, on peut avoir un réacteur en opération et l'autre en régénération. Pour cela, il faut isoler manuellement depuis le Site le réacteur qu'on souhaite régénérer, du passage de l'éthylène. Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 56,2 kg/cm².
- Température : 38°C.
- Alarme de haute/basse température dans le lit : 45°C/20°C.

Dans des conditions normales, ils exigent une régénération tous les 7 jours [1].

B. Régénération

- ✓ La séquence de régénération de ces réacteurs sera programmée à travers le DCS, Les étapes à suivre sont les mêmes pour les deux réacteurs. La différence réside dans le choix du sélecteur du réacteur à régénérer.
- ✓ L'opération de régénération ne peut être sélectionnée sur panneau tant qu'il n'y a pas eu communication depuis le Site que le système se trouve parfaitement aligné pour le processus de régénération; toutes les vannes manuelles et les disques en huit correspondants seront disposés dans leur position correcte.
- ✓ Sélection du réacteur à régénérer. La sélection du réacteur 950-106A se fait moyennant sélecteur sur DCS, Un signal lumineux sur DCS, communique que le réacteur 950-106A a été sélectionné. La sélection du réacteur 950-106B se fait moyennant sélecteur sur DCS, Un signal lumineux sur DCS, communique que le réacteur 950-106B a été sélectionné.
- ✓ Sélection de l'opération de régénération. On sélectionne l'opération de régénération "MARCHE" moyennant le sélecteur sur DCS, Celle-ci devient active à condition de choisir un seul réacteur pour la régénération. Le processus de régénération est composé d'une série d'étapes, dont certaines commencent automatiquement et d'autres exigent la sélection sur DCS par l'opérateur [1].

B.1. Dépressurisation (Opération Automatique)

- ✓ Un signal lumineux sur DCS, indique que l'opération de dépressurisation commence.
- ✓ On ferme les vannes d'alimentation et de sortie d'azote, ainsi que la vanne d'addition d'éthylène au courant d'azote.
- ✓ On ouvre la vanne de dépressurisation Celle-ci ne s'ouvrira pas si la vanne d'addition d'éthylène est ouverte.
- ✓ Le débit de dépressurisation est envoyé au Filtre de garde de gaz de recyclage 350-171 A/B pour l'incorporer au système de réfrigération et purification de gaz de recyclage.
- ✓ Moyennant le contrôleur de pression on réduit la pression en aval de la vanne à raison de $2,1 \text{ kg/cm}^2/\text{minute}$ jusqu'à atteindre sur le lit une pression inférieure ou égale à 3 kg/cm^2 [1].

B.2. Purge (Opération Automatique)

- ✓ Un signal lumineux sur DCS, indique que l'opération de purge commence.
- ✓ La purge est une circulation d'azote froid dans le sens ascendant à travers le lit, avec retour à la torche.

- ✓ L'objectif est d'éliminer l'éthylène retenu dans le lit avant que celui-ci se polymérise, à cause des hautes température qui sont atteintes dans l'étape suivante de réchauffement.
- ✓ On ouvre les vannes respectivement de retour et d'alimentation d'azote au lit.
- ✓ Les vannes ne peuvent pas être ouvertes en même temps, de même que le couple de vannes.
- ✓ On ouvre la vanne d'entrée d'azote au système.
- ✓ Moyennant le contrôleur on ouvre la vanne avec une rampe telle qu'en 10 minutes on puisse atteindre un débit d'azote de 3100 kg/h.
- ✓ Une fois ce débit atteint, on maintient le système dans ces conditions pendant 30 minutes.
- ✓ Pendant tout le processus de régénération du réacteur, on maintient le débit d'azote à 3100 kg/h; une alarme de faible débit d'azote, , s'active quand le débit est inférieur à 2480 kg/h [1].

B.3. Réchauffement (Opération Automatique)

- ✓ Un signal lumineux sur DCS, indique que l'opération de réchauffement commence.
- ✓ On ouvre la vanne d'azote et on ferme la vanne de sorte que désormais et à condition que le réchauffeur électrique soit en fonctionnement, l'azote va circuler dans l'économiseur de gaz de régénération.
- ✓ On ouvre les vannes d'alimentations et on ferme les vannes de la sorties de sorte que le flux de N₂ dans le lit se réalise dans le sens descendant.
- ✓ On démarre le réchauffeur électrique 360-401.
- ✓ Le réchauffement se contrôle moyennant avec une rampe de réchauffement de 5°C/minute dans le courant d'azote qui sort du réchauffeur.
- ✓ On réchauffe le lit jusqu'à 290°C.
- ✓ Une fois cette température atteinte, on maintient le système dans ces conditions pendant 15 heures. Un signal lumineux sur DCS, indique que nous nous trouvons dans cette étape. Il y aura aussi une indication du temps qui reste pour la terminer.
- ✓ Une fois cette période terminée, un signal lumineux sur DCS, indique la fin du réchauffement "prêt à continuer" [1].

N.B :

Pendant l'étape de réchauffement :

-Alarme de basse température : pendant l'étape de réchauffement sur la rampe de N₂, l'alarme s'active quand on détecte dans le lit une température de 5°C au-dessous de celle qu'il faut, selon la rampe du contrôleur.

Pendant l'étape de réchauffement à température constante, les alarmes s'activent quand le mesureur correspondant détecte dans le lit une température de 285°C.

-Alarme de haute température : l'alarme s'active quand on détecte dans le lit une température de 5°C au-dessus de celle qui convient, selon la rampe du contrôleur ou une température supérieure ou égale à 295°C.

-Alarme de très haute température : le set de cette alarme varie dans le temps.

L'alarme s'active quand on détecte dans le lit une température de 10°C au-dessus de celle qui convient, selon la rampe du contrôleur ou une température dans le lit supérieure ou égale à 300°C.

- ✓ Quand cette alarme s'active, le réchauffeur électrique de gaz de régénération s'éteint jusqu'à 5 minutes après que la température du lit ait baissé à 290°C ou moins [1].

B.4. Refroidissement (Opération Automatique)

- ✓ Cette étape commence par l'action du sélecteur sur DCS.
- ✓ Un signal lumineux sur DCS, indique que l'étape de refroidissement est en marche.
- ✓ On ouvre les deux vannes d'azote et on ferme les deux autres vannes de sorte que le flux de N₂ dans le lit se fasse dans le sens ascendant.
- ✓ Le lit se refroidit jusqu'à température ambiante moyennant un flux ascendant de 3100 kg/h d'azote.
- ✓ Lors du refroidissement, on ouvre la vanne de by-pass de l'économiseur ; après avoir attendu une heure, on ferme la vanne de sorte que pendant le reste du refroidissement, le N₂ ne se préchauffe pas dans l'économiseur de gaz de régénération.
- ✓ Le refroidissement se contrôle moyennant , avec une rampe de refroidissement de 5°C/minute dans le courant d'azote qui sort du réchauffeur.
- ✓ Une fois le lit refroidi, on éteint le réchauffeur électrique, et on ferme les vannes .
- ✓ Une alarme sur DCS, indique que l'opération automatique de régénération a terminé [1].

N.B:

La procédure détaillée de la préparation et l'exécution du chargement et déchargement des boules Alumina activée et Supports au niveau du traiteur 950-106 A/B bien expliquée au annexe 2.

Références



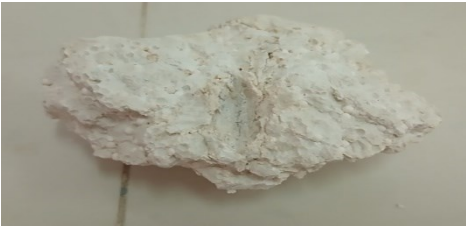

- [1]. Manuel opératoire, INTEDRA, CP2k, Skikda, 2001.
- [2]. Aoulmi Imane . Drici Mourad Ahmed Chakib ; Valorisation de l'éthylène non réagi au niveau de l'unité de production de PEHD (CP2K)- SONATRACH- SKIKDA ;master ; genie pétrochimique ;Université de 20 Août 1955-SKIKDA ; 2022/2023 ; 28-39 .
- [3]. <https://basf-catalystsmetals.com/products/selexsorb-cd>.
- [4]. BASF catalysts and absorbents for industrial applications to purify, reduce energy consumption, avoid emissions; <https://catalysts.basf.com.au/products/selexsorb-cd>.
- [5]. <https://basf-catalystsmetals.com/products/selexsorb-cosi>
- [6]. BASF selexsorb COS (COS Adsorbent) ;
<https://www.famousmaterials.com/product/BASF-selexsorb-COS.html>.

Résultats et discussions



Dans ce chapitre, on s'intéresse à la caractérisation de catalyseur supporté, Le Selexsorb COS et CD de BASF et les blocs des catalyseurs obtenaient après colmatage dans le traiteur 950-106A pour expliquer le bouchage de traiteur d'éthylène 106 A (élimination CO₂) (Tableau III-1).

Tableau III.1: Les différents échantillons utilisés pour les caractérisations.

Composé	Symbole	Photos
Echantillon 1	COS FRAIS	 P1
Echantillon 2	CD FRAIS	 P2
Echantillon 3	CATALYSEUR COLMATE 1	 P3
Echantillon 4	CATALYSEUR COLMATE 2	 P4

Après le broyage, nous avons obtenu une poudre fine (Figure III.1).

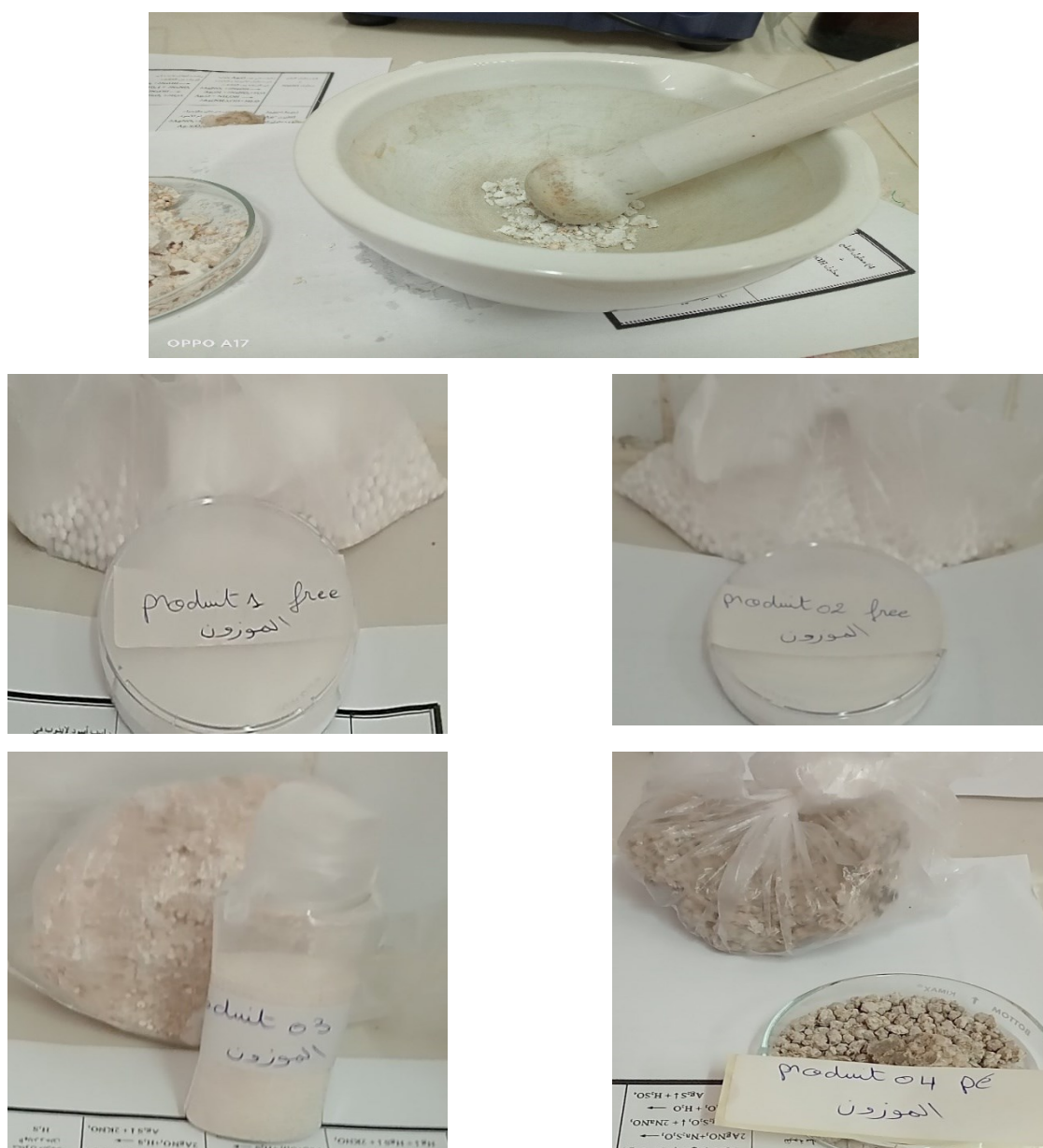


Figure III- 1: Les 4 échantillons après broyage.

Nous avons pu mettre en œuvre différentes méthodes physico-chimiques pour caractériser nos échantillons. Ces techniques sont les suivantes : L'analyseur élémentaire (CHNS/CHNS), spectroscopie infra-rouge (IR), diffraction des rayons X (DRX), Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X.

III. 1. L'analyseur Thermo Scientifique FlashSmart (CHNS/CHNS)

III. 1. 1. Présentation

L'analyseur Thermo Scientifique Flash Smart (CHNS/CHNS) est un instrument analytique automatisé utilisé pour déterminer quantitativement la composition élémentaire d'un échantillon en termes de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N) et de soufre (S). Il est équipé de deux fours indépendants qui permettent l'installation de deux circuits analytiques. Ces circuits indépendants peuvent être contrôlés automatiquement via le module Thermo Scientifique MultiValve control (MVC). Ce module unique permet de configurer l'analyseur pour une productivité optimale grâce à une configuration CHNS/CHNS automatisée dans un seul système. Chaque circuit analytique peut recevoir son propre échantillonneur automatique et ce module MVC garantit également une faible consommation d'hélium en passant de l'hélium à l'azote ou à l'argon lorsque l'instrument est en mode veille. Par conséquent, le coût de l'analyse est considérablement réduit [9].

III. 1. 2. Résultats

Les résultats obtenus pour les échantillons P1 (catalyseur COS frais), P3 et P4 (catalyseurs colmatés) sont réunis dans le tableau III.2.

Tableau III-2 : Pourcentage des éléments N, C, H et S

Pourcentage	N%	C%	H%	S%
P 1 : COS	0.067	0.53	1.23	0
P 3 : Catalyseur colmaté	0	75.08	6.97	68.79
P 4 : Catalyseur colmaté	0	41.43	9.90	0

❖ Azote (N%)

L'azote est en très faibles quantités dans l'échantillon P1 (0,067 %), sans doute résiduelles ou trace d'une légère contamination, tandis qu'il est totalement absent dans les catalyseurs colmatés P3 et P4, ce qui indique une absence de rétention ou de formation de l'espèce azotée au cours de l'utilisation du catalyseur.

❖ Carbone (C%)

Le taux de carbone est très faible dans le catalyseur frais P1 (0,53 %), normal avant exposition. Inversement, il est très élevé dans le catalyseur colmaté P3 (75,08 %), traduisant une accumulation d'importants composés carbonés probablement issus de réactions ou d'un

encrassement. Son taux à P4 (41,43%) demeure élevé mais est inférieur à P3, suggère une colmatation moins importante ou différente dans les deux catalyseurs qui témoigne d'une activité chimique au niveau du catalyseur durant son utilisation.

❖ Hydrogène (H%)

L'hydrogène est détecté dans tous les échantillons, sous forme relativement faible. Sa présence significativement plus accrue dans P3 (6,97%) et P4 (9,90%) par rapport à P1 (1,23%) renforce l'hypothèse de l'accumulation des composés organiques.

❖ Soufre (S%)

L'absence de soufre dans les échantillons P1 et P4, mais très présente dans P3 (68,79 %). Cela indiquerait une contamination soufrée forte à la phase de P3, probablement en raison de la présence du H₂S non retenu. La non présence du soufre dans P1 est naturelle puisque le soufre s'agit d'un catalyseur inutilisé. L'absence de soufre dans P4 indique que cette zone du catalyseur est probablement associée au COS, qui joue un rôle dans l'élimination du H₂S. À l'inverse, la forte teneur en soufre de P3 pourrait indiquer une zone riche en CD, non efficace pour cette réaction spécifique.

Le tableau rassemble les résultats des échantillons P2 (catalyseur CD frais), P3 et P4 (catalyseurs colmatés) sont présentés dans le tableau III-3.

Tableau III-3 : Pourcentage des éléments N, C, H et S

Pourcentage	N%	C%	H%	S%
P 2 : CD	0	0.37	0.87	0
P 3 : Catalyseur colmaté	0	75.08	6.97	68.79
P 4 : Catalyseur colmaté	0	41.43	9.90	0

❖ Azote (N%)

Aucun azote n'est détecté dans les trois échantillons (P2, P3 et P4). Cela indique que ni le catalyseur CD frais (P2), ni les catalyseurs colmatés (P3 et P4) n'ont été en contact ou impliqués dans des réactions produisant des composés contenant de l'azote.

❖ Carbone (C%)

Le carbone est présent en très faible quantité dans le catalyseur (P2 : 0,37 %), ce qui est conforme pour un matériel avant utilisation. À l'inverse, on observe une concentration très haute en carbone pour le catalyseur colmaté P3 (75,08 %), ce qui démontre l'importante accumulation des dépôts organiques (probablement sous forme de composés carbonés ou hydrocarbures lourds). Dans P4, la teneur en carbone reste élevée (41,43 %) mais beaucoup moins que dans P3. Cette différence explique un colmatage plus modéré ou localisé et suggère des conditions de réaction différentes ou une diminution de l'efficacité de l'adsorption à cet endroit.

❖ Hydrogène (H%)

La teneur en hydrogène est également faible dans le catalyseur initial P2 (0,87 %), mais elle augmente nettement : 6,97 % pour P3 et 9,90 % pour P4. Cette croissance est de bonne qualité avec l'accumulation de composés organiques, notamment hydrocarbonés. L'association des teneurs élevées de carbone et d'hydrogène dans les échantillons âgés est la preuve probable de dépôts carbonés sur le catalyseur pendant utilisation.

❖ Soufre (S%)

La présence du soufre est absolument nulle dans les échantillons P2 et P4, mais il est très présent dans P3 (68,79 %). Il s'agit d'une importante contamination soufrée de la catalyse colmatée à ce niveau. Cela peut s'expliquer par une exposition au H₂S non traité. La non-présence de soufre dans P2 (CD frais) est normale. En revanche, son absence dans P4 suggère que cette partie du catalyseur a été efficacement protégée ou qu'elle a été en contact avec le catalyseur COS, qui est conçu pour l'élimination du H₂S. À l'inverse, la zone représentée par P3 semble être riche en CD ayant subi une forte exposition au soufre.

III. 2. La spectroscopie infrarouge

III. 2. 1. Présentation

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique, à l'organisation et la structure des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire [12].

III. 2. 2. Résultats

Les échantillons synthésés P1, P2, P3 et P4 ont été caractérisés par IR-TF. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure III-2.

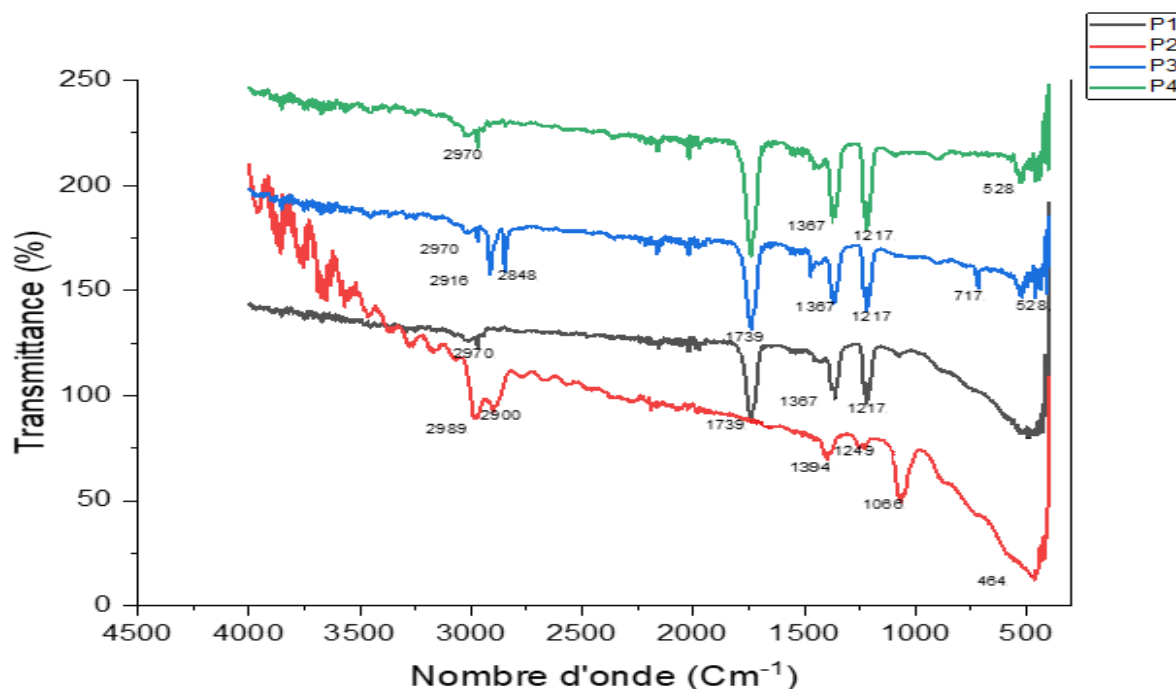


Figure III-2 : Les spectres infrarouges des échantillons (P1, P2, P3, P4).

Dans l'ensemble des spectres des produits : P1, P2, P3, P4, nous observons que :

- ❖ **465-530 Cm^{-1}** : les spectres IR du catalyseur P1 et P2 montrent la présence d'une bande large caractéristique de la liaison métallique Al-O-Al. En revanche, cette bande est fortement atténuée, dans les spectres des catalyseurs P3 et P4, ce qui suggère un colmatage ou recouvrement de la surface active du catalyseur.
- ❖ **718 Cm^{-1}** : Une bande fine et de faible intensité, caractéristique de la liaison S-H, est observée uniquement dans le spectre du produit P3, tandis qu'elle est absente dans ceux de P1, P2 et P4. Cette observation est en accord avec les résultats de l'analyse CHNS, qui confirment la présence de soufre uniquement dans P3.
- ❖ **1217 -1395 Cm^{-1}** : Dans cette plage, les spectres montrent deux bandes fines et intenses pour les échantillons P1, P3 et P4, tandis que P2 présente une bande fine et une autre moyenne de faible intensité. Ces bandes sont caractéristiques des déformations des liaisons C-H (groupes CH_3/CH_2) et des élongations de la liaison C-O ou S=O ou des déformations supplémentaires des liaisons C-H, compatible avec un colmatage de surface par produits organiques pour P3 et P4. Par contre pour P1 et

P2, ces signaux pourraient être attribués à la déformation des C-H ou élongation C-O, ce qui est corroboré par la détection de traces de carbone et d'hydrogène dans l'analyse CHNS.

- ❖ **1740 Cm^{-1}** : Une bande fine et intense est observée pour les produits P1, P3 et P4, caractéristique de la liaison C=O. En revanche, cette bande est absente dans le spectre de P2, confirmant que cet échantillon correspond au CD (Selexsorb CD non contaminé).
- ❖ **2849 - 2970 cm^{-1}** : Cette région du spectre montre une bande moyenne pour les échantillons P1 et P4, tandis que P2 et P3 présentent une bande moyenne accompagnée de deux bandes fortes. Ces absorptions sont caractéristiques des vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H de structures tétraogonales. Leur présence confirme l'existence de résidus organiques, en particulier des hydrocarbures dérivés de l'éthylène, adsorbés sur le catalyseur.

III. 3. Diffraction des rayons X

III. 3. 1. Présentation

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructrice des solides sous forme de poudre basée sur la loi Bragg. Cette technique fournit des informations sur les différentes phases présentes dans nos échantillons

III. 3. 2. Résultats

Selon les fiches techniques, les catalyseurs P1 et P2 sont décrits comme des matériaux amorphes. Toutefois, une vérification expérimentale réalisée à l'aide des fichiers de diffraction des poudres (Powder Diffraction File – PDF) a permis de remettre en question cette information. L'analyse a été effectuée à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus, qui compare les spectres de diffraction des rayons X expérimentaux avec ceux répertoriés dans la base de données PDF-2003, développée par l'ASTM (American Society for Testing and Materials). Les résultats ont révélé que les deux catalyseurs présentent en réalité une structure cristallisée, avec un taux de correspondance de 60 et 65 % respectivement à la phase $\text{Al}_2(\text{OOH})_2$ (hydroxyde d'oxyde d'aluminium), correspondant à la fiche ASTM N° 00-005-0190 (Figures III-3 et III-4, Annexe 1).

Pattern List	Scan List	Peak List	Anchor Scan Data	Quantification	Refinement Control	Structure Plot	Fourier Map	Distances and Angles
Accepted Pattern:		ϕ ↑ ↓	ψ	ω ↓				
No.	Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant [%]		
▶ 1	<input checked="" type="checkbox"/>	00-005-0190	Boehmite	$Al_2(OH)_2$	60			

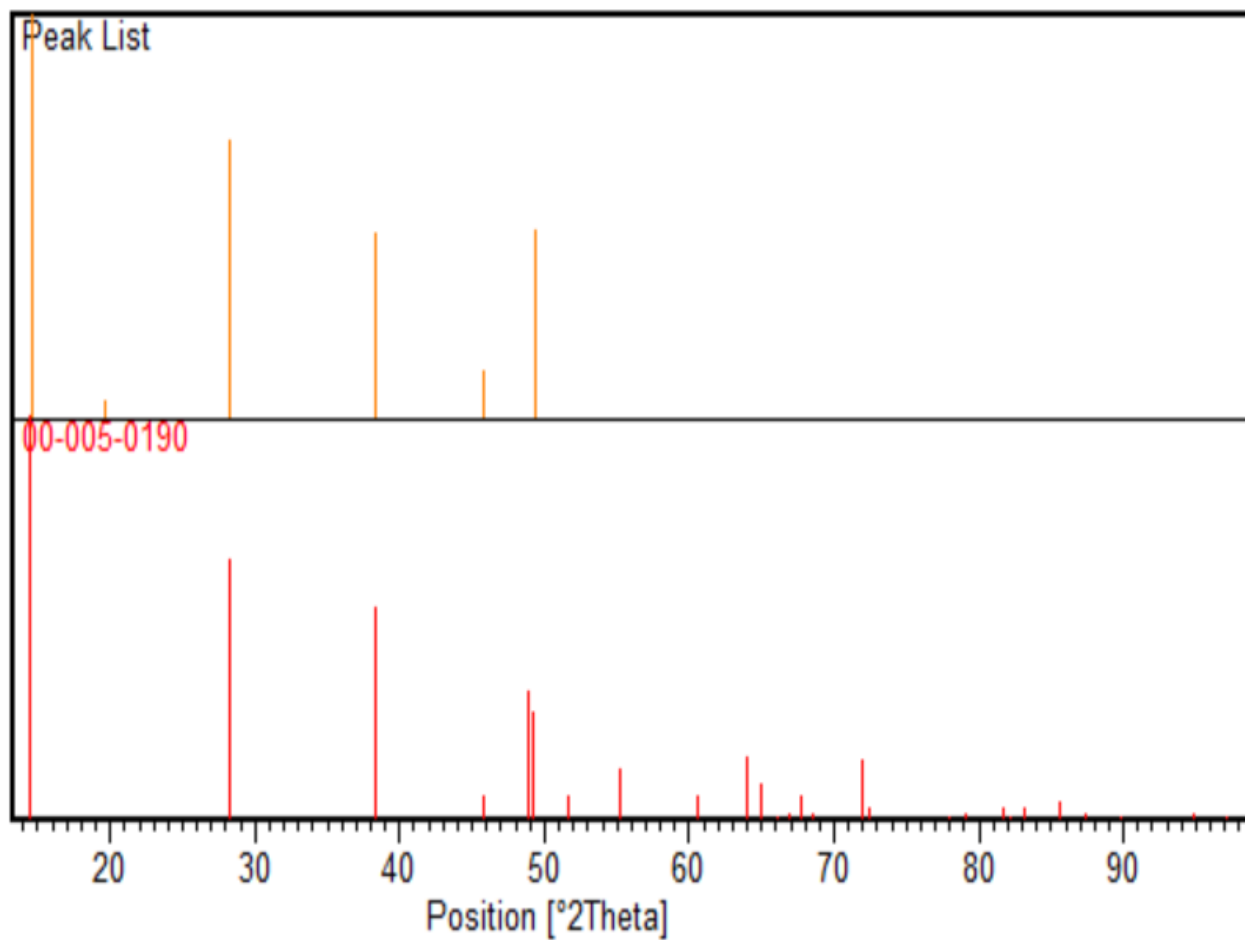


Figure III-3 : Spectre de DRX de P1 et fichier (JCPDS)

Pattern List	Scan List	Peak List	Anchor Scan Data	Quantification	Refinement Control	Structure Plot	Fourier Map	Distances and Angles
Accepted Pattern:		↑↓ ▾	⏪	zzz ▾				
No.	Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant (%)		
▶ 1	<input checked="" type="checkbox"/>	00-005-0190	Boehmite	Al ₂ (OH) ₃	65			

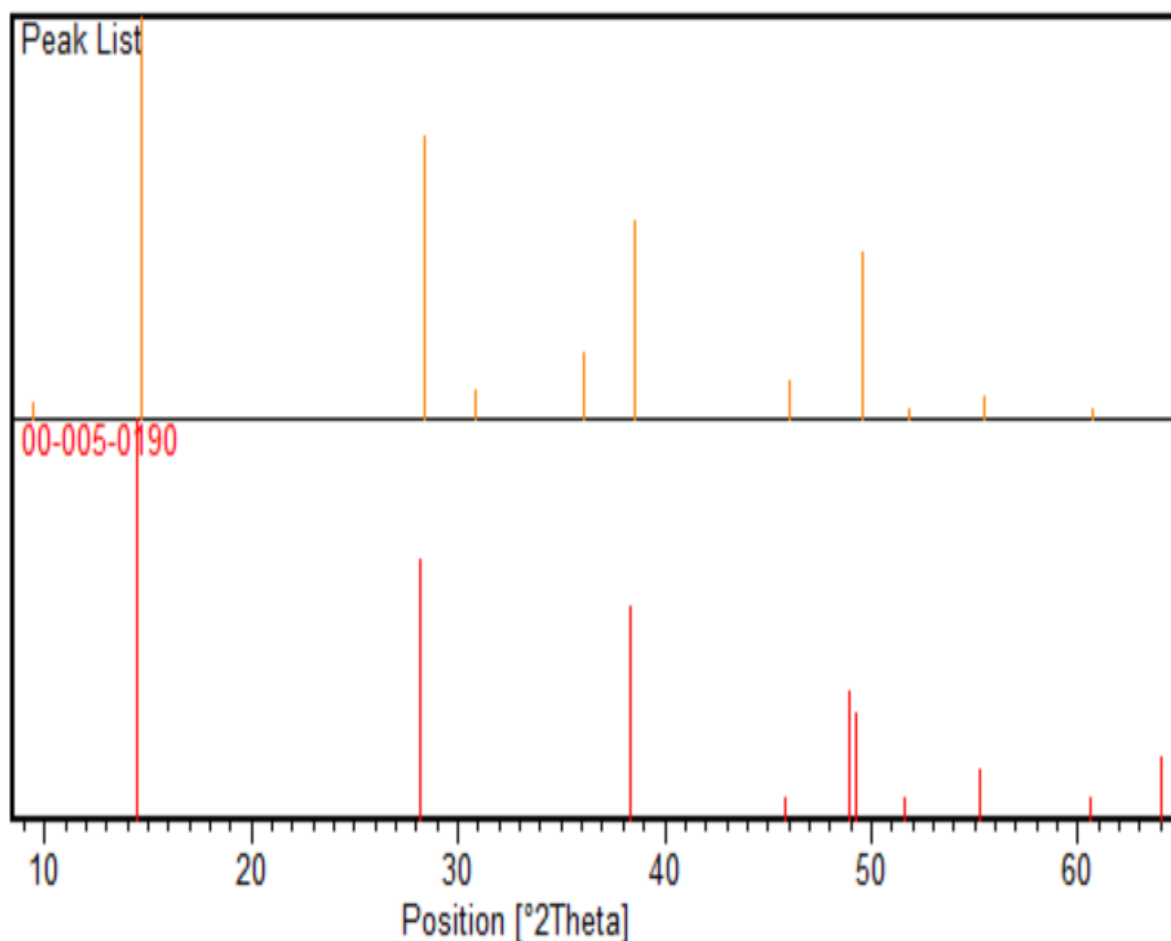


Figure III-4 : Spectre de DRX de P2 et fichier (JCPDS).

L'analyse spectrale du produit P3 confirme la formation d'une phase cristalline, avec un taux de correspondance de 32 % à la fiche de référence ASTM N° 00-020-1513 (figure III-5, annexe 1).

Pattern List	Scan List	Peak List	Anchor Scan Data	Quantification	Refinement Control	Structure Plot	Fourier Map	Distances and Angles
Accepted Ref. Pattern: 00-020-1513								
No.	Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant (%)		
1	<input checked="" type="checkbox"/>	00-020-1513	Aluminum mellitate...	C12 Al2 O12 I6 H...	32			

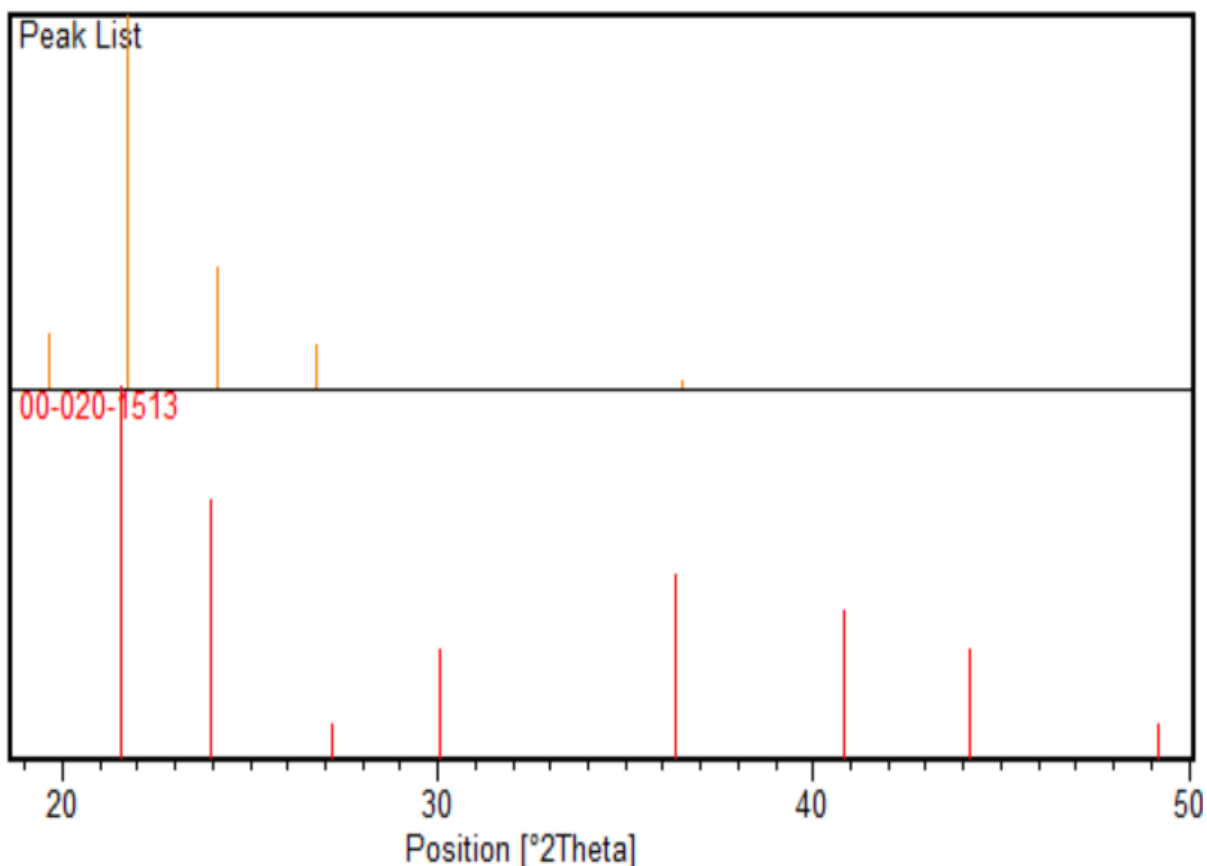


Figure III-5: Spectre de DRX de P3 et fichier (JCPDS).

L'analyse par diffraction des rayons X du produit P4, réalisée à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus, met en évidence une structure cristalline. La comparaison avec la base de données PDF-2003 a révélé des correspondances de **6 %**, **11 %** et **21 %** respectivement avec les phases répertoriées dans les fiches ASTM N° 00-001-0756, 00-001-1304 et 00-003-0254 (figure III-6, annexe 1). Ces résultats suggèrent la présence probable d'une phase d'alumine modifiée, ainsi que deux phases organiques, indiquant une possible contamination ou interaction avec des composés organiques au cours de l'utilisation du catalyseur.

Pattern List	Scan List	Peak List	Anchor Scan Data	Quantification	Refinement Control	Structure Plot	Fourier Map	Distances and Angles
Accepted Pattern:								
No.	Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant [%]		
1	<input checked="" type="checkbox"/>	00-001-0756	Maleic acid	C4 H4 O2	6	.		
2	<input checked="" type="checkbox"/>	00-001-1304	Aluminum Oxide	Al2 O3	11	.		
3	<input checked="" type="checkbox"/>	00-003-0254	Paraffin wax	(C H2)x	21	.		

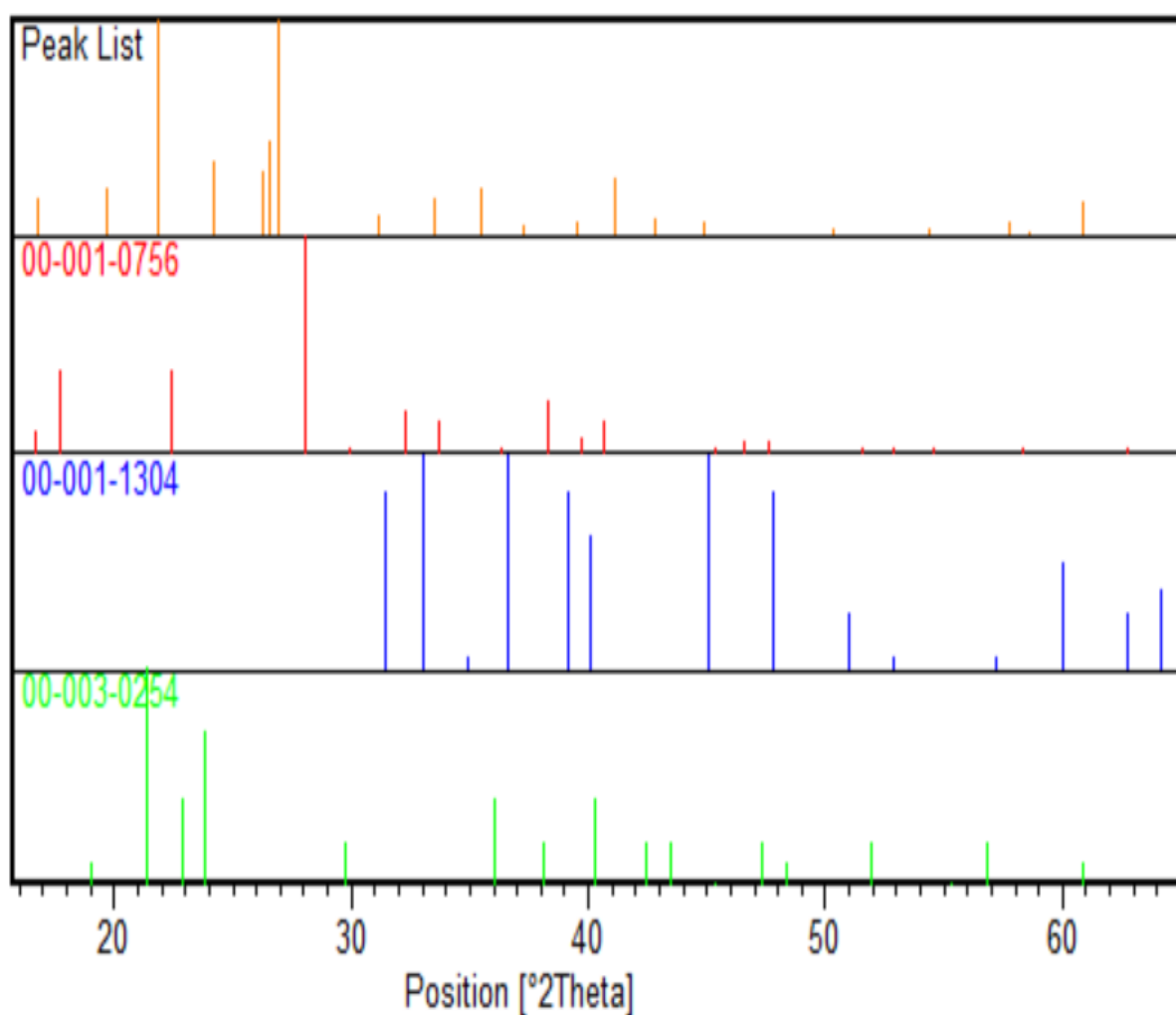


Figure III-6 : Spectre de DRX de P4 et fichier (JCPDS).

Afin de valider la nature cristalline ou amorphe des catalyseurs étudiés, le tableau III-4 résume les résultats obtenus, en indiquant le degré de correspondance avec les phases identifiées ainsi que les références associées.

Tableau III-4 : Produit P1, P2, P3 et P4

Produit	Nature (fiche technique)	Nature observée (XRD)	Taux de correspondance (%)	Référence ASTM	Phase identifiée
P1	Amorphe	Cristalline	65%	00-005-0190	$\text{Al}_2(\text{OOH})_2$ (Aluminium Oxide Hydrate)
P2	Amorphe	Cristalline	65%	00-005-0190	$\text{Al}_2(\text{OOH})_2$ (Aluminium Oxide Hydrate)
P3	-	Cristalline	32%	00-020-1513	Phase intermédiaire
P4	-	Cristalline	6%	00-001-0756	Alumine modifiée
			11%	00-001-1304	+
			21%	00-003-0254	deux phases organiques

Les résultats révèlent que, contrairement aux données techniques initiales indiquant un caractère amorphe pour P1 et P2, ces deux produits présentent en réalité une structure cristalline avec une forte similitude (65 %) avec la phase $\text{Al}_2(\text{OOH})_2$. Les produits P3 et P4 présentent également des structures cristallines, bien que les scores de correspondance soient plus faibles (32 %, 6%, 11% et 21% respectivement), suggérant la présence de phases intermédiaires ou partiellement cristallisées. Ces résultats remettent en question les spécifications initiales de certains catalyseurs et confirment la nécessité d'une vérification expérimentale systématique.

Références

- [1]. Dr.Krotz Liliana ; Dr. Francesco Leone et Dr.Guiazzi (Thermo Fisher Scientific, Milan, Italy), « high productivity of Thermo Scientific Flash Smart CHNS/CHNS Analyzer Through the MultiValve Control (MVC) Module » TN42265 0716G ; Thermo Fisher Scientific 2016 ;1-2.
- [2]. N Bounab ; Chapitre 1 : La spectroscopie infrarouge. Méthodes Physicochimiques d'étude des molécules biologiques ; Cours; Université de 20 Août 1955-Skikda ; 2023-2024 ; 1.
- [3]. Athenais Davantes ;. Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution ; Chimie analytique ; Université Pierre et Marie Curie-Paris ; 2015 ;17
- [4]. Azzizi Abdelkader ; Etude par spectroscopie Infrarouge et RAMAN de la transition de phase dans le Picrate de Pyridine ; Thèse de doctorat en science physiques ; université 8 mai 1945 de Guelma ; 2016; 29.
- [5]. HADAM. Nouredine ; Développement de catalyseurs à base d'oxyde de titane supportés sur phosphates naturels : Caractérisation structurale et texturale ;master ;catalyse ;Université de 20 Août 1955-SKIKDA ; juin 2016; 1-6 .
- [6].Aissani chemseddine, étude des propriétés thermique et structurale de la vitrocéramique $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO-ZnO}$.Mémoire de master, génie des procédés, université du 8 Mai 1945 Guelma, année universitaire 2019/2020.P 22.
- [7]. Sehmi Abdelghani ; Benaissa Mohamed Rafik ; Complexation in situ d'un métal dans un nanomatériau Application à la réaction de condensation de Knoevenagel ; MASTER ; Chimie (Matériaux Organique) ; UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR SAÏDA ; juin 2017 ; 2016-2017 ; 22,24-25.

CONCLUSION GENERALE



Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration des catalyseurs et des produits colmatés au traiteur 950-106A au niveaux de complexe CP2K.

Dans un premier temps, nous avons analysé les catalyseurs et les produits colmatés dans le but de caractériser et d'identifier les différentes phases présentes dans nos échantillons et d'étudier ainsi leurs propriétés structurales et texturales. Nos catalyseurs sont caractérisés par diverses techniques physico-chimiques: CHNS, IR-TF, DRX et de fluorescence des rayons L. L'ensemble des études faites dans le cadre de ce travail ont permis de conclure que :

- ❖ Les résultats des analyses réalisées par l'analyse élémentaire CHNS nous ont confirmé le rôle de chaque catalyseur : SELEXSORB CD et SELEXSORB COS ainsi que leurs placements au niveau de traiteur 950-106A. Le soufre est nul sur P1, P2, P4, mais extrêmement élevé sur P3 (68,79 %), indiquant une contamination soufrée localisée. Les résultats de CHNS sont confirmés par l'analyse (IR-TF) pour les compositions de base des catalyseurs et fortement accumulés sur P3 et P4, signe d'encrassement organique. Le soufre est nul sur P1, P2, P4, mais extrêmement élevé sur P3 (68,79 %), indiquant une contamination soufrée localisée. L'azote est absent ou à l'état de traces dans tous les échantillons. Ainsi, P3 est le plus colmaté alors que P4 l'est moins.
- ❖ L'analyse IR des produits P1, P2, P3 et P4 montre une bande Al–O–Al ($465-530\text{ cm}^{-1}$) bien visible pour P1/P2 et atténuée pour P3/P4 (colmatage). La bande S–H (718 cm^{-1}) n'apparaît que sur P3. Des bandes entre $1217-1395\text{ cm}^{-1}$ (C–H/C–O/S=O) confirment la présence d'espèces organiques sur P3/P4. La bande C=O (1740 cm^{-1}) est absente sur P2. Enfin, les bandes C–H ($2849-2970\text{ cm}^{-1}$) indiquent des résidus hydrocarbonés sur tous les produits, surtout P3/P4.
- ❖ Les résultats DRX révèlent que, contrairement aux données techniques initiales indiquant un caractère amorphe pour P1 et P2, ces deux produits présentent en réalité une structure cristalline avec une forte similitude (65 %) avec la phase $\text{Al}_2(\text{OOH})_2$. Les produits P3 et P4 présentent également des structures cristallines, bien que les scores de correspondance soient plus faibles (32 %, 6%, 11% et 21% respectivement), suggérant la présence de phases intermédiaires ou partiellement cristallisées. Ces résultats remettent en question les spécifications initiales de

Conclusion générale

certaines catalyseurs et confirment la nécessité d'une vérification expérimentale systématique.

Perspectives

Ce travail pourrait se poursuivre dans plusieurs directions. Les systèmes étudiés serviront de base aux futurs travaux visant à améliorer les performances du traiteur 950-106A et à prolonger la stabilité des catalyseurs en service. Il sera également nécessaire de prévenir les phénomènes de colmatage et d'anticiper leur apparition par une surveillance et une maintenance appropriées.

ANNEXE



ANNEXE 1

❖ Procédure de chargement et de déchargement du traiteur 950-106 A/B

La procédure suivante détaille la préparation et l'exécution du chargement et déchargement des boules Alumina activée et Supports au niveau du traiteur 950-106 A/B [1].

Tableau 03 : Quantité et la hauteur de la charge du réacteur 950-106 A/B

Matériel	Hauteur (mm)	Densité massique (kg/m³)	Volume charge (m³)	Poids (Kg)
Bille céramique 6.4 mm	150	2160	0.3945	852
Bille céramique 3.2 mm	1510	2160	0.3945	852
SELEXSORB CD	2570	710	6.7597	4799
SELEXSORB COS	3882	782.6	10.2105	7991
Bille céramique 6.4 mm	150	2160	0.3945	852
Bille céramique 3.2 mm	150	2160	0.3945	852

a) Préparation de traiteur

D'abord il faut inerte le tamis moléculaire à substituer [1] :

- ❖ Vidanger le traiteur et purger le tamis en suivant le procédé de régénération (PMM-0010)
- ❖ Bloquer toutes les connexions du traiteur à l'exception de celle d'apport de azote et by-pass de la PSV à la torche.
- ❖ Maintenir un flux constant de l'azote d'approx : 3100 Kg/h pendant 15h.

b) Commencement ouverture

Confirmer que tous les points sont à température ambiante, en cas contraire maintenir la purge avec N₂ froid [01].

- ❖ Enlever le coude supérieur du traiteur, bloquer le by-pass de la PSV et placer le disque aveugle vers le procès. Mesurer la brisance à l'équipement.
- ❖ Enlever le coude inférieur du traiteur, bloquer azote et placer le disque aveugle vers procès. Mesurer brisance à l'équipe.

ANNEXE

- ❖ S'il ne donnait pas brisance, on ouvrirait la Bouche de main supérieure.
- ❖ Extraction du panier filtrant supérieur.

c) Extraction du tamis

- ❖ Extraction manuelle de la grille
- ❖ Extraction du lit de rétention de boules inerte de 6.4mm et 3.2mm de diamètre.
- ❖ Extraction moyennant "le vide" du lit de tamis moléculaire.
- ❖ Extraction du lit de rétention de boules inerte de 6.4mm et 3.2 mm de diamètre.

On passera le matériel extrait à une crible pour procéder à la séparation et encuvé en containers métalliques, pour une utilisation postérieur, si ce cas arrivait. Si d'avance on savait qu'il n'était pas nécessaire de cribler on passerait directement à patère ou bidons [1].

d) Final ouverture

- ❖ Ouvrir la bride de démontage inférieure.
- ❖ Encuver tout le tamis résiduel qui sorte de cette dernière ouverture en bidons métalliques avec étiquette "résidus alumine" [1].

e) Travaux de revision

Dans l'annexe 1 de ce procédure on voit les travaux à réaliser [1].

f) Commencement de la fermeture

Placement de la bride de démontage inférieure du sécheur. S'il s'est introduit de l'eau pendant les étapes antérieures, sécher avec le système de régénération à 3100 kg/h jusqu'à ce que les deux thermocouples indiquent 290°C, après refroidir jusqu'à une température ambient et avant charger le sécheur mesurer l'éthylène de l'intérieur [1].

g) Charge de lits de boules céramiques inférieurs et alumine activé

On réalisera la décharge en évitant la chute pour ne pas casser le matériel. Dans ce but on utilisera un seau ou une manche qui décharge le matériel près de la surface.

- ❖ Décharge du lit inférieur de sacs de boules d'alumine inerte de 6.40mm de diamètre avec une densité de 2160 kg / m³. L'ingénieur chargé de l'inspection et le suivi de l'opération doit noter et vérifier la quantité déchargée.
- ❖ Décharge du lit inférieur de sacs de boules d'alumine inerte de 3.20mm de diamètre, avec une densité de 2160 kg / m³. L'ingénieur chargé de l'inspection et le suivi de l'opération doit noter et vérifier la quantité déchargée. En finissant cette étape on doit vérifier que la gaine du thermocouple supérieur n'est pas couverte par des boules d'alumine.
- ❖ Décharge l'alumine activée (SELEXSORB CD), 3,2 mm, avec une densité de 710 kg

ANNEXE

/ m³ On déchargera 4799 Kg.

- ❖ décharge de l'alumine activée (SELEXSORB COS), 3.2 mm, avec une densité de 782.6 kg / m³ on déchargera 7991 Kg . Avant commencer à remplir vérifier que c'est l'alumine active l'ingénieur chargé de inspection et le suivi de l'opération doit noter et vérifier la quantité déchargée.

En finissant cette étape on doit vérifier que la gaine du thermocouple supérieur est couverte par le tami. Si ce n'était pas fermé compléter avec charge de bidons complets [1].

h) Empaqueté du lit de tamis

- ❖ Appliquer avec le système de régénération un débit ascendant de 3100 Kg/h.
- ❖ Répéter l'alinéa antérieur [1].

i) Charge de lits de boules céramiques supérieurs et alumine activée

- ❖ Décharger un bidon de l'alumine activée jusqu'à ce que toute la surface de tamis soit au même niveau.
- ❖ Décharge du lit inférieur de sacs de boules d'alumine inerte de 3.20mm de diamètre, avec une densité de 2160 kg / m³. L'ingénieur chargé de l'inspection et le suivi de l'opération doit noter et vérifier la quantité déchargée.
- ❖ Décharge du lit inférieur de sacs de boules d'alumine inerte de 6.40mm de diamètre avec une densité de 2160 kg / m³. L'ingénieur chargé de l'inspection et le suivi de l'opération doit noter et vérifier la quantité déchargée.
- ❖ Placer le grille en appuyant bien aux murs pour avoir un diamètre plus grand que le récipient [1].

j) Final fermeture

- ❖ Placer le panier filtrant supérieur.
- ❖ Fermer la bride supérieure.
- ❖ Connecter les coudes supérieur et inférieur [1].

k) Mise en service

Après le chargement, le vaisseau doit être purgé avec l'azote

ANNEXE

ANNEXE 2

Name and formula

Reference code:	00-005-0190
Mineral name:	Boehmite
PDF index name:	Aluminum Oxide Hydrate
Empirical formula:	$\text{Al}_2\text{H}_2\text{O}_4$
Chemical formula:	$\text{Al}_2(\text{OOH})_2$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Cmcm
Space group number:	63
a (Å):	2,8680
b (Å):	12,2270
c (Å):	3,7000
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 129,75 RIR:

Status, subfiles and quality

ANNEXE

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Mineral
Quality: Indexed (I)

Comments

Deleted by: Deleted: Swanson letter November 13, 1962.
Sample source: Sample from Aluminum Company of America.
Optical data: A=1.65
Temperature: Pattern taken at 26 C.

References

Primary reference: Swanson, Fuyat., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, **111**, (1953)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	2	0	6,11000	14,485	100,0
2	0	2	1	3,16400	28,181	65,0
3	1	3	0	2,34600	38,337	53,0
4	1	3	1	1,98000	45,790	6,0
5	1	5	0	1,86000	48,930	32,0
6	0	0	2	1,85000	49,212	27,0
7	0	2	2	1,77000	51,596	6,0
8	1	5	1	1,66200	55,223	13,0
9	0	8	0	1,52700	60,590	6,0
10	1	3	2	1,45300	64,030	16,0
11	2	0	0	1,43400	64,982	9,0
12	0	8	1	1,41200	66,123	1,0
13	2	2	0	1,39600	66,980	2,0
14	1	7	1	1,38300	67,694	6,0
15	0	6	2	1,36900	68,482	2,0
16	1	5	2	1,31200	71,906	15,0

ANNEXE

17	2	2	1	1,30300	72,481	3,0
18	2	4	1	1,22400	78,001	1,0
19	0	2	3	1,20900	79,157	2,0
20	0	8	2	1,17820	81,657	3,0
21	2	6	0	1,17110	82,258	1,0

Name and formula

Reference code:	00-020-1513
PDF index name:	Aluminum mellitate hydrate
Empirical formula:	$C_{12}H_{12}Al_2O_{18}$
Chemical formula:	$C_{12}Al_2O_{12} \cdot 6H_2O$
Second chemical formula:	$C_6 (COO)_6Al_2 \cdot 6H_2O$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Unknown RIR: -
-----------------	----------------

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Organic
Quality:	Doubtful (O)

Comments

Deleted by:	Deleted: petroleum jelly; JW Visser 3/90.
Reason "O" quality:	O assigned because of small number of reflections.

References

ANNEXE

Primary reference: Hajek, Kolalova, Petru., *Z. Chem.*, **5**, 230, (1965)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				4,12000	21,552	100,0
2				3,71000	23,967	70,0
3				3,28000	27,165	10,0
4				2,97000	30,064	30,0
5				2,47000	36,343	50,0
6				2,21000	40,798	40,0
7				2,05000	44,142	30,0
8				1,85000	49,212	10,0
22	0	10	1	1,16090	83,140	3,0
23	2	0	2	1,13370	85,602	5,0
24	2	2	2	1,11520	87,376	2,0
25	1	3	3	1,09170	89,756	1,0
26	2	8	0	1,04590	94,867	2,0
27	1	5	3	1,02810	97,050	1,0
28	2	6	2	0,99030	102,127	1,0
29	0	12	1	0,98180	103,364	1,0
30	1	7	3	0,95060	108,256	2,0
31	3	3	0	0,93100	111,663	2,0
32	0	0	4	0,92470	112,822	2,0
33	2	8	2	0,91050	115,562	2,0
34	2	10	1	0,90230	117,234	2,0
35	1	13	0	0,89370	119,066	1,0
36	3	5	0	0,89070	119,726	1,0
37	3	5	1	0,86600	125,619	1,0
38	1	3	4	0,86070	127,009	1,0
39	3	3	2	0,83160	135,726	2,0

ANNEXE

40 1 5 4 0,82860 136,758 3,0

Name and formula

Reference code: 00-001-0756

PDF index name: Maleic acid

Empirical formula: $C_4H_4O_2$

Chemical formula: $C_4H_4O_2$

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Organic

Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Deleted by 23-1763.

References

Primary reference: Hanawalt et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)

ANNEXE

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				5,30000	16,714	10,0
2				5,00000	17,725	38,0
3				3,97000	22,376	38,0
4				3,18000	28,037	100,0
5				2,98000	29,961	3,0
6				2,77000	32,292	20,0
7				2,66000	33,666	15,0
8				2,47000	36,343	3,0
9				2,35000	38,269	25,0
10				2,27000	39,673	8,0
11				2,22000	40,606	15,0
12				2,00000	45,306	3,0
13				1,95000	46,535	5,0
14				1,91000	47,569	5,0
15				1,77000	51,596	3,0
16				1,73000	52,880	3,0
17				1,68000	54,582	3,0
18				1,58000	58,357	3,0
19				1,48000	62,728	3,0

ANNEXE

Name and formula

Reference code: 00-001-1304

PDF index name: Aluminum Oxide

Empirical formula: Al_2O_3

Chemical formula: Al_2O_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown

Measured density (g/cm^3): 3,30

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic

Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: see Berry comments August 31, 1956.

General comments: Reference reports hexagonal.
Aluminum Research Lab.

Optical data: $A=1.65$, $B=1.68$, $\text{Sign}=-$

ANNEXE

References

Primary reference: Alumnum Co. of America, New Kensington, PA, USA., Private Communication

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				2,84000	31,475	41,0
2				2,71000	33,027	50,0
3				2,57000	34,882	3,0
4				2,45000	36,650	50,0
5				2,30000	39,135	41,0
6				2,25000	40,041	31,0
7				2,01000	45,068	50,0
8				1,90000	47,835	41,0
9				1,79000	50,978	13,0
10				1,73000	52,880	3,0
11				1,61000	57,168	3,0
12				1,54000	60,026	25,0
13				1,48000	62,728	13,0
14				1,45000	64,179	19,0
15				1,40000	66,763	25,0
16				1,39000	67,307	100,0
17				1,29000	73,330	6,0
18				1,26000	75,374	3,0
19				1,23000	77,549	3,0
20				1,11000	87,889	3,0

ANNEXE

Name and formula

Reference code: 00-001-0254

PDF index name: Copper Formate

Empirical formula: $C_2H_2CuO_4$

Chemical formula: $C_2H_2CuO_4$

Second chemical formula: $Cu(CHO_2)_2$

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown

Measured density (g/cm^3): 1,83

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Organic

Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: replaced by 14-708.

Color: Blue

ANNEXE

References

Primary reference: Hanawalt. et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)

Optical data: *Data on Chem. for Cer. Use, Natl. Res. Council Bull. 107*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				4,90000	18,089	100,0
2				4,60000	19,280	70,0
3				4,29000	20,688	45,0
4				3,60000	24,710	12,0
5				3,39000	26,268	12,0
6				2,84000	31,475	16,0
7				2,61000	34,331	70,0
8				2,44000	36,806	12,0
9				2,20000	40,991	12,0
10				2,12000	42,612	6,0
11				2,02000	44,833	6,0
12				1,95000	46,535	12,0
13				1,81000	50,375	12,0
14				1,75000	52,230	12,0
15				1,64000	56,029	6,0
16				1,53000	60,459	

Résumé

L'objectif de ce travail est d'analyser les propriétés texturales et structurales des catalyseurs : P2: SELEXSORB CD et P1: SELEXSORB COS, à d'état frais et après colmatage dans le réacteur 950-106A, afin d'identifier les causes. L'étude a été menée sur les catalyseurs et les produits colmatés à l'aide de plusieurs techniques : l'analyse élémentaire CHNS, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), diffraction des rayons X (DRX). Les analyses FTIR et CHNS révèlent la présence de carbone, d'hydrogène et de soufre au niveau du produit P3, indiquant une réaction locale et confirmant la composition des matériaux P1 et P2. Les résultats DRX montrent une structure pour P1 et P2 cristalline avec une forte similitude avec la phase $Al_2(OOH)_2$. Ces résultats remettent en question les spécifications initiales de certains catalyseurs et confirment la nécessité d'une vérification expérimentale systématique.

Mots clés : Catalyseur, SELEXSORB CD, SELEXSORB COS, CHNS, FT-IR, DRX, Fluorescence des rayons X .

Abstract

The aim of this work is to analyse the textural and structural properties of the catalysts: P2: SELEXSORB CD and P1: SELEXSORB COS, in the fresh state and after clogging in the 950-106A reactor, in order to identify the causes. The study was carried out on the clogged catalysts and products using several techniques: CHNS elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD). The FTIR and CHNS analyses revealed the presence of carbon, hydrogen and sulphur in the P3 product, indicating a local reaction and confirming the composition of the P1 and P2 materials. The DRX results show a structure for P1 and P2 that is crystalline with a strong similarity to the $\text{Al}_2(\text{OOH})_2$ phase. These results call into question the initial specifications of some catalysts and confirm the need for systematic experimental verification.

Keywords: catalyst, SELEXSORB CD, SELEXSORB COS, CHNS, FT-IR, DRX, X-ray fluorescence .

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحليل الخصائص التركيبية والهيكلية للمحفزات P1: و P2: SELEXSORB CD و SELEXSORB COS، في الحالة الجديدة قبل الاستعمال والمواد الناتجة عن الانسداد في المفاعل 106A-950، من أجل تحديد الأسباب. أجريت الدراسة على المحفزات والمواد الناتجة عن الانسداد باستخدام عدة تقنيات: التحليل العنصري CHNS، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء المحولة فوري (FTIR)، وانحراف الأشعة السينية (XRD) وقياس طيف التآلق بالأشعة السينية. كشفت تحاليل FTIR و CHNS عن وجود الكربون والهيدروجين والكبريت في منتج P3، مما يشير إلى وجود تفاعل محلي ويؤكد تركيب المواد P1 و P2. تُظهر نتائج XRD و XRF تراكمًا قويًا للرواسب العضوية (الهيدروكربونات الثقيلة أو مركبات الكربون) في هذا الموقع. تشير هذه الملاحظات إلى وجود انسداد معتدل ولكن موضعي مرتبط بتغير في ظروف التفاعل أو انخفاض في كفاءة المحفز في P3.

الكلمات المفتاحية: المحفز، سيليكسورب (SELEXSORB CD)، سيليكسورب (SELEXSORB COS)، تحليل العناصر الأربعة: الكربون والهيدروجين والنيتروجين والكبريت، مطيافية فورييه للأشعة تحت الحمراء، الأشعة السينية، تآلق الأشعة السينية.